Über die Struktur von Verbindungen des Typus $MeXO_4$

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde genehmigt
von der Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

von

Walter Basche
aus Charlottenburg

Tag der Promotion: 6. August 1926

Leipzig 1926
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Über die Struktur von Verbindungen des Typus $MeXO_4$

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde genehmigt
von der Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

von

Walter Basche
aus Charlottenburg

Tag der Promotion: 6. August 1926

Leipzig 1926
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Referenten: Prof. Dr. Wehnelt
Prof. Dr. Planck

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsübersicht.

Seite

A) Einleitung: Die Optik als Ergänzung der röntgenographischen Methode bei der Bestimmung von Kristallstrukturen 2

B) Über die Struktur von Verbindungen des Typus $MeXO_4$.

Röntgenographische Bestimmung der Gitterstruktur folgender Kristalle:

I. Baryt 6

II. Coelestin 19

III. Anhydrit 22

IV. Anglesit 25

V. Kaliumpermanganat 27

VI. Kaliumperchlorat 30

Die Berechnung der Doppelbrechung des Baryts für das Gittermodell A_1 . . 32

I. Gang der Rechnung.

1. Anzahl und Verteilung der Resonanzelektronen. Ladung der Gitterpartikeln 34

2. Komponenten der auf einen Elektronenschwerpunkt wirkenden Kraft . 35

3. Folgerungen aus der Gittersymmetrie für die Potentiale 36

4. Aufstellung der Potentialfunktion 40

5. Entwicklung und Summation der Gitterpotentiale 41

6. Aufstellung der Bewegungsgleichung 45

7. Berechnung der Eigenschwingungen 51

II. Numerische Rechnung.

1. Berechnung der Klammersymbole 53

2. Numerische Berechnung der Eigenschwingungen 57

Die Berechnung der Eigenschwingungen des SO_4-Ions 59

1. Ladungen, Koordinaten und Abstände 60

2. Potentiale 61

3. Aufstellung der Bewegungsgleichung 63

4. Numerische Berechnung der Eigenschwingungen 67

Ergebnis der Rechnungen 68

C. Zusammenfassung 69

Einleitung.

Die röntgenographische Strukturbestimmung bildet insofern ein besonders feines Hilfsmittel zur Untersuchung des kristallisierten Aggregatzustandes, als es mit ihrer Hilfe möglich ist, aus den Lagen und Intensitäten der Interferenzmaxima direkt Rückschlüsse auf die Lage der beugenden Punkte im Raum zu ziehen. Die bisherige Erfahrung hat gelehrt, daß es gestattet ist, das Atom bezüglich seines Beugungsvermögens für Röntgenstrahlen in erster Annäherung als Beugungszentrum von punktuellem Wert aufzufassen[1]), und daß die Amplituden der sekundären Kugelwellen ohne Rücksicht auf die Eigenfrequenzen des Atoms in erster Annäherung einfach proportional der Elektronenzahl gesetzt werden können[2]). Diese Annäherung schmiegt sich um so besser an die tatsächlichen Verhältnisse an, je weiter die Eigenfrequenzen der den Kristall bildenden Atome von den verwandten Röntgenfrequenzen entfernt liegen, je weniger also Resonanzphänomene zu befürchten sind.

Die Identitätsperioden, welche man auf diese Weise erhält, haben allerdings nur die Bedeutung, daß zwei als identisch erkannte Atome sich bezüglich ihres Vermögens, Röntgenstrahlen zu zerstreuen, identisch verhalten, während es durchaus eintreten kann, daß sie in bezug auf andere physikalische Eigenschaften voneinander abweichen. So sind z. B. das Kaliumion und das Chlorion hinsichtlich der Beugung der Röntgenstrahlen äußerst ähnlich, in anderen Eigenschaften aber (Gewicht, Volumen) sehr verschieden voneinander.

Während man also bei der Deutung der Röntgeninterferenzen sehr weit kommt, selbst wenn man von allen inneren Elektronenbewegungen der Atome absieht, ist es für das theoretische Verständnis der kristalloptischen Erscheinungen durchaus nötig[3]), die Eigenfrequenzen der Atome zu berücksichtigen, so daß man ein auch die Kristalloptik quantitativ wiedergebendes Strukturmodell als einen höheren Grad der Annäherung an die Wirklichkeit bezeichnen darf, als ein Modell, das nur die Röntgenintensitäten erklärt. Die richtigen optischen Eigenschaften eines Kristalls müssen dadurch herauskommen, daß man die röntgenographisch gefundene geometrische Lage der Atome mit den aus der Optik bekannten Atom-

1) Debye u. Scherrer, Physik. Zeitschr. **19**, 474 (1918). Bei leichten Elementen und kurzen Wellen macht sich jedoch der Einfluß der Atomform geltend. Vgl. D. R. Hartree, Phil. Mag. **50**, 289 (1925); W. L. Bragg, Phil. Mag. **50**, 306 (1952).

2) W. H. u. W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. **A 88**, 428 (1913), ferner W. H. u. W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. **89**, 277 (1913); **89**, 248 (1913); **91**, 1 (1914); Phil. Mag. **28**, 355 (1914); W. L. Bragg, Phil. Mag. **50**, 306 (1925).

3) P. P. Ewald, Ann. d. Physik **49**, 1—38, 117—143 (1916).

eigenschaften kombiniert. Wenn man hierbei nicht in Übereinstimmung mit der Erfahrung gelangt, so stehen drei Auswege zur Verfügung:

1. Es kann die durch die Ewald-Bornsche Theorie gegebene Verknüpfung zwischen Gitterstruktur und Kristalloptik verfehlt sein.

2. Es können die bei der Durchführung der Theorie gemachten speziellen Annahmen nicht zutreffen.

3. Es kann die aus den Röntgeninterferenzen und ihren Intensitäten abgeleitete Gitterstruktur unrichtig sein.

Das erste Bedenken ist dasjenige, welches man wohl am ehesten als unwahrscheinlich ablehnen wird; denn die Wellenoptik der Kristallgitter ist eine Anwendung der Maxwell-Lorentzschen Theorie auf regelmäßig im Raum verteilte Oszillatoren, ohne daß irgendwelche neue Hypothesen hinzugenommen werden müßten. Da man sich auf dem Gebiet der reinen Interferenzphänomene befindet, ist auch eine wesentliche Modifikation der Verhältnisse durch quantenhafte Vorgänge nach den bisherigen Kenntnissen nicht zu befürchten. Außerdem hat diese Anwendung der Elektrodynamik die Erfahrung in grossen Zügen bisher so gut wiedergegeben, daß man an ihrer prinzipiellen Berechtigung wohl nicht zweifeln kann.

Wenn somit für die Kristalloptik zwar eine verläßliche allgemeine theoretische Grundlage gegeben zu sein scheint, erweist es sich doch bei der praktischen Durchführung der Berechnung stets als notwendig, gewisse vereinfachende Annahmen einzuführen. Diese Idealisierungen beziehen sich zunächst darauf, daß an Stelle des komplizierten mehrfach periodischen Bohrschen Atoms ein linearer Oszillator von wenigen Eigenfrequenzen gesetzt wird. Ferner wird angenommen, daß die Kräfte der einzelnen Gitterpartikeln aufeinander sich zerlegen lassen in einen rein elektrostatischen Anteil mit Coulumbschem Potential und in Zusatzkräfte, welche in erster Näherung linear in den Verrückungen angenommen werden, so daß ihre Ableitungen von der zweiten an verschwinden.

Die erste Vereinfachung schließt sich an das in der Dispersionstheorie isotroper Körper geübte Verfahren an und kann durch die dort mit der Erfahrung erzielte Übereinstimmung als gestützt angesehen werden. Auch haben sich die aus der Ewaldschen Theorie der Röntgeninterferenzen zu folgernden Konsequenzen bisher experimentell durchaus bewährt. Die zweite Vereinfachung bedeutet eine erste Näherung in dem Sinne, daß die in den Verrückungen quadratischen Glieder der Zusatzkräfte klein sind gegen die der elektrostatischen Kräfte.

Diese beiden aus rechnerischen Gründen notwendigen Vereinfachungen erscheinen daher insofern berechtigt, als sie wohl das Endresultat quantitativ beeinflussen, jedoch ein größenordnungsmäßiges Fehlschlagen der Rechnung kaum verursachen können.

Was den dritten Punkt anbetrifft, so muß darauf hingewiesen werden, daß es noch keine für die Auswertung der gefundenen Intensitäten kompetente Formel gibt, welche theoretisch völlig befriedigen könnte. Das alte Verfahren, die Intensität proportional dem Quadrat der Strukturamplitude zu setzen, hat sich zwar in einfachen und übersichtlichen Fällen bewährt, steht aber im Widerspruch zu der dynamischen Theorie der Röntgeninterferenzen und ist daher wohl bei Einkristallen nur als ziemlich rohe Annäherung zu werten, es sei denn, daß durch die Mosaikstruktur des Kristalls die Einheitlichkeit des Gitters soweit gestört ist, daß die Anwendung der $|S|^2$-Formel Berechtigung erhält. Insbesondere bei komplizierten Strukturen und bei Kristallgittern, welche Atome von sehr verschiedenen Ordnungszahlen enthalten, läßt die Verwendung der Röntgenintensitäten lediglich eine qualitative Abschätzung der geometrischen Verhältnisse im Gitter zu.

Bei dieser noch nicht ganz beseitigten Unklarheit einerseits und bei der Schwierigkeit, welche die experimentelle Messung von Röntgenintensitäten anderseits bietet, scheint es nicht überflüssig, zu versuchen, die optischen Erscheinungen für die genaue Bestimmung der geometrischen Verhältnisse im Gitter mitauszunutzen. Im allgemeinen führt eine röntgenographische Strukturbestimmung besonders im Fall niedrig symmetrischer Verbindungen dazu, daß durch die gemachten Beobachtungen eine Reihe der kristallographisch möglichen Anordnungen ausgeschlossen werden und als Ergebnis diejenigen von den geometrischen Anordnungen zurückbleiben, zwischen denen eine röntgenographische Entscheidung nicht mehr gelingt. Wenn man für die sämtlichen zurückbleibenden Möglichkeiten die Berechnung der optischen Verhältnisse durchführt, so können sich unter Umständen weitere Ausschließungen ergeben und es kann die Vieldeutigkeit des Resultats zu einer eindeutigen Bestimmung der Atomanordnung eingeschränkt werden. Dieser Gedanke schien besonders dort anwendungsfähig zu sein, wo die geringe Symmetrie und der komplizierte Bau des Kristallgitters eine rationelle Strukturbestimmung auf röntgenographischem Wege allein nicht ermöglicht.

In der folgenden Arbeit wurde versucht, die soeben angestellten Überlegungen für das Studium des SO_4-Ions, die Bestimmung seiner Symmetrie, seiner Dimension und seiner Eigenfrequenzen auszunutzen. Die meisten einfachen Sulfate, also diejenigen Substanzen, in deren Kristallgitter die spezifischen Eigenschaften des SO_4-Ions wohl am deutlichsten erhalten sind, kristallisieren im tetragonalen oder rhombischen Kristallsystem, also so niedrig symmetrisch, daß eine Lokalisierung der Atomschwerpunkte aus den Röntgeninterferenzen allein nicht aussichtsreich erscheint. Dasselbe ist bei den ebenfalls rhombisch kristallisierenden Permanganaten und

Perchloraten der Fall, so daß auch diese Körper, deren makroskopisch-kristallographische Ähnlichkeit mit den Sulfaten bekannt ist, in die Untersuchung einbezogen wurden. Es soll daher im ersten Teil der Arbeit zunächst die röntgenographische Gitterbestimmung der folgenden Verbindungen mitgeteilt werden: $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$, $KMnO_4$, $KClO_4$. Die Diskussion der Versuchsergebnisse führt hierbei in allen Fällen dazu, daß der Elementarkörper vier Molekeln enthält und in fünf Fällen, daß seine Symmetrie durch die Raumgruppe V_h^{16} gegeben ist. Von sämtlichen kristallographisch möglichen Anordnungen läßt sich auf Grund der gröbsten Intensitätseffekte eine Reihe ausschließen, und es bleiben endlich nur sechs mit den Intensitätsverhältnissen qualitativ verträgliche Anordnungen zurück.

Im zweiten Teil der Arbeit wird dann versucht, mit Hilfe der Berechnung der Doppelbrechung darüber zu entscheiden, ob die nach den bisherigen Erfahrungen bei der Kristallstrukturbestimmung wahrscheinlichste Anordnung der Raumgruppe V_h^{16} mit bekannten optischen Daten verträglich ist.

Die Gitterbestimmung wurde so durchgeführt, daß zunächst mit Hilfe von Schichtliniendiagrammen[1]), welche mit kleinen Kriställchen angefertigt waren, die Kantenlängen der Elementarkörper nach der Polanyischen Gleichung[2]) direkt vermessen wurden. Diese mit einer Genauigkeit von nur etwa 15 % durchzuführende Ausmessung wurde durch die Aufnahme von Drehspektrogrammen ergänzt[3]). Mit Hilfe der nunmehr auf etwa $\frac{1}{2}$ % genau bekannten Achsenlängen wurde dann die quadratische Form gebildet und mit ihr sämtliche vorhandenen Diagramme durchindiziert. Die dabei beobachteten Netzebenen lieferten eine hinreichende Statistik von Reflexionen für die Bestimmung der Raumgruppen. Zur Verwertung der Interferenzintensitäten wurden zunächst sämtliche Interferenzmaxima visuell geschätzt. Außerdem wurde an den wichtigsten Ebenen nach der Braggschen Methode röntgenographisch reflektiert und die Intensitäten teils photographisch, teils ionometrisch registriert. Auf diese Weise wurden für die wichtigsten Netzebenen neben den geschätzten Intensitätswerten auch Angaben erhalten, deren Genauigkeit infolge des Vorhandenseins von Bremsstrahlung auf etwa 10 bis 15 % angenommen werden kann.

Die Ausnutzung dieser Intensitäten ließ erkennen, daß von 20 geometrisch möglichen Anordnungen nur sechs mit dem experimentellen Ergebnis der Röntgenanalyse verträglich sind. Von diesen sechs Struktur-

---

1) H. Mark u. K. Weissenberg, Zeitschr. f. Phys. **16**, 1 (1923).
2) M. Polanyi u. K. Weissenberg, Zeitschr. f. Phys. **9**, 123 (1922).
3) H. Mark u. E. Wigner, Zeitschr. f. phys. Chem. **111**, 398 (1924).

möglichkeiten scheint eine durch die bisherige Erfahrung vor den anderen besonders ausgezeichnet zu sein.

Für diese Anordnung wurde die Doppelbrechung berechnet, wobei sich ergab, daß in optischer Hinsicht keine hinreichende Übereinstimmung mit der Erfahrung besteht.

Die Bestimmung des Kristallgitters des Baryts[1]).

A) Elementarkörper und Translationsgruppe.

Baryt kristallisiert nach den Angaben von P. v. Groth[2]) rhombisch bipyramidal mit dem Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0{,}8152 : 1 : 1{,}3136$$

und besitzt eine Dichte von 4,49 bis 4,51.

Für die Untersuchung standen sechs gut ausgebildete Kristalle zur Verfügung, von denen zwei aus Dufton (England), die anderen aus Cumberland stammten. An Ebenen waren entwickelt: (001), (100), (011), (110), (101) und (111); (010) wurde zur Reflexion angeschliffen. Mit Hilfe eines Goniometers ließ sich feststellen, daß die Schliffebene von der kristallographischen Ebene (010) um weniger als 2° 30′ abwich.

Zunächst wurde in einer Kamera von 300 mm Durchmesser nach der Schneidenmethode an den wichtigsten kristallographischen Ebenen Röntgenlicht reflektiert. Aus den Schichtlinienabständen, deren Vermessung nur etwa auf 4 bis 5 mm sicher ist, ergaben sich als vorläufige Werte für die Identitätsperioden auf den Achsen:

$$\left.\begin{aligned} a &= 8{,}9 \text{ Å} \\ b &= 5{,}4 \text{ Å} \\ c &= 7{,}1 \text{ Å} \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Nun wurden die auf 0,05 mm vermeßbaren Reflexionen der entsprechenden Koordinatenebenen ausgewertet und daraus durch die Werte (1) die Ordnung der Reflexionen bestimmt. Die darauf durchgeführte genaue Berechnung der Basiskantenlängen ergab:

$$\begin{aligned} a &= 8{,}85 \text{ Å} \\ b &= 5{,}45 \text{ Å} \\ c &= 7{,}14 \text{ Å}. \end{aligned}$$

Hieraus folgt für die Zahl der im Elementarkörper befindlichen Molekeln $BaSO_4 n = 3{,}95 \sim 4$; das röntgenographische Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1{,}63 : 1 : 1{,}31$$

---

1) Vgl. F. Rinne, H. Hentschel u. F. Schiebold, Zeitschr. f. Kristallogr. **61**, 164 (1925); R. Wyckoff und H. E. Merwin, Zeitschr. f. Kristallogr. **61**, 452 (1925); R. W. James u. W. A. Wood, Proc. Roy. Soc. A **109**, 598 (1925).

2) P. v. Groth, Chem. Kristallogr. **2**, 389 (1908).

stimmt mit dem kristallographischen gut überein, wenn man bei letzterem die a-Achse verdoppelt.

Die Tabelle I enthält als Beispiel die Vermessung von sieben Drehdiagrammen, aus welchen die oben stehenden Zahlen gewonnen wurden.

Tabelle I.

Drehdiagramm um [001]; reflektiert an (100) *Cu-k*-Strahlung,
$\lambda_\alpha = 1{,}541$, $\lambda_\beta = 1{,}389$; $1^\circ = 2{,}56$ mm

gemessen in mm	geschätzte Intensität	Indizierung	berechnet in mm	d	Mittel
23,1	schw.	200_β	23,12	8,876	
25,6	st.	200_α	25,65	8,879	8,860
47,0	s. schw.	400_β	46,80	8,821	
52,0	m. st.	400_α	52,15	8,865	

Drehdiagramm um [010]; reflektiert an (100) *Cu-k*-Strahlung,
$\lambda_\alpha = 1{,}541$, $\lambda_\beta = 1{,}389$; $1^\circ = 2{,}56$ mm

23,1	schw.	200_β	23,12	8,848	
25,7	s. st.	200_α	25,65	8,860	8,848
46,9	s. schw.	400_β	46,80	8,836	
52,1	st.	400_β	52,15	8,847	

Drehdiagramm um [001]; reflektiert an (010) *Sr-k*-Strahlung,
$\lambda_\alpha = 0{,}876$, $\lambda_\beta = 0{,}779$; $1^\circ = 2{,}60$ mm

21,6	schw.	020_β	21,37	5,396	
24,0	st.	020_α	24,05	5,469	
43,2	schw.	040_β	43,21	5,440	5,444
48,5	m. st.	040_α	48,75	5,474	
66,0	s. schw.	060_β	66,04	5,445	
75,1	schw.	060_α	74,96	5,442	

Drehdiagramm um [100]; reflektiert an (010) *Sr-k*-Strahlung,
$\lambda_\alpha = 0{,}876$, $\lambda_\beta = 0{,}779$; $1^\circ = 2{,}61$ mm

21,5	schw.	020_β	21,45	5,440	
24,1	s. st.	020_α	24,14	5,460	
43,1	schw.	040_β	43,38	5,480	5,457
48,8	st.	040_α	48,94	5,470	
66,4	s. schw.	060_β	66,29	5,443	
75,4	schw.	060_α	75,25	5,441	

Drehdiagramm um [100]; reflektiert an (001) *Fe-k*-Strahlung,
$\lambda_\alpha = 1{,}936$, $\lambda_\beta = 1{,}754$; $1^\circ = 2{,}56$ mm

36,3	schw.	002_β	36,40	7,150	
40,3	s. st.	002_α	40,29	7,137	
75,5	s. schw.	004_β	75,32	7,138	7,141
84,1	st.	004_α	84,04	7,141	

Drehdiagramm um [010]; reflektiert an (001) *Fe-k*-Strahlung,
$\lambda_\alpha = 1{,}936$, $\lambda_\beta = 1{,}751$; $1^\circ = 2{,}56$ mm

gemessen in mm	geschätzte Intensität	Indizierung	berechnet in mm	d	Mittel
36,4	m. st.	002_β	36,40	7,147	
40,4	s. st.	002_α	40,29	7,134	7,140
75,4	schw.	004_β	75,32	7,143	
84,2	st.	004_α	84,04	7,136	

Drehdiagramm um [010]; reflektiert an (001) *Cu-k*-Strahlung,
$\lambda_\alpha = 1{,}541$, $\lambda_{\alpha'} = 1{,}537$, $\lambda_\beta = 1{,}389$; $1^\circ = 2{,}56$ mm

28,7	schw.	002_β	28,72	7,149	
31,8	s. schw.	$002_{\alpha'}$	31,82	7,142	
31,9	s. st.	002_α	31,92	7,142	7,145
58,6	s. schw.	004_β	58,57	7,141	
65,4	m. st.	004_α	65,28	7,152	

Tabelle II gibt die Vermessung einiger Drehdiagramme wieder, welche mit mehreren Strahlungen in einer Debye Scherrer-Kamera vom Durchmesser 57,2 mm um mehrere kristallographische Richtungen aufgenommen wurden. Als quadratische Formen wurden zur Durchindizierung die folgenden Gleichungen verwendet:

$$Fe: 0{,}0119\,(5)\,.\,h^2 + 0{,}0315\,(5)\,.\,k^2 + 0{,}0183\,(7)\,.\,l^2 = \sin^2\frac{\vartheta}{2}$$

$$Fe: 0{,}00981\,(1)\,.\,h^2 + 0{,}0258\,(9)\,.\,k^2 + 0{,}0150\,(8)\,.\,l^2 = \sin^2\frac{\vartheta}{2}$$

$$Cu: 0{,}00757\,(3)\,.\,h^2 + 0{,}0199\,(9)\,.\,k^2 + 0{,}0116\,(4)\,.\,l^2 = \sin^2\frac{\vartheta}{2}$$

$$Cu: 0{,}00754\,(4)\,.\,h^2 + 0{,}0199\,(1)\,.\,k^2 + 0{,}0115\,(9)\,.\,l^2 = \sin^2\frac{\vartheta}{2}$$

$$Cu: 0{,}00615\,(3)\,.\,h^2 + 0{,}0162\,(4)\,.\,k^2 + 0{,}00945\,(6)\,.\,l^2 = \sin^2\frac{\vartheta}{2}$$

$$Sr: 0{,}00244\,(7)\,.\,h^2 + 0{,}00645\,(9)\,.\,k^2 + 0{,}00376\,(1)\,.\,l^2 = \sin^2\frac{\vartheta}{2}$$

$$Sr: 0{,}00193\,(5)\,.\,h^2 + 0{,}00510\,(8)\,.\,k^2 + 0{,}00297\,(4)\,.\,l^2 = \sin^2\frac{\vartheta}{2}$$

$$Mo: 0{,}00159\,(9)\,.\,h^2 + 0{,}00421\,(9)\,.\,k^2 + 0{,}00245\,(7)\,.\,l^2 = \sin^2\frac{\vartheta}{2}$$

Tabelle II.

Drehdiagramm um die [010]-Richtung mit *Cu-k*-Strahlung.
$\lambda = 1{,}538$ Å; $2r = 5{,}72$ mm

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität geschätzt
			Äquator $k = 0$			
19,8	9° 54′	0,171	0,0302	0,1737	2 0 0	m. st.—schw.
23,6	11 48	0,204	0,0418	0,2044	2 0 1	schw.
25,2	12 36	0,218	0,0464	0,2153	0 0 2	m. st.—st.
27,8	13 54	0,240	0,0539	0,2322	1 0 2	schw.
31,3	15 40	0,269	0,0765	0,2767	2 0 2	s. s. schw.
32,4	16 12	0,280	0,0795	0,2819	3 0 1	schw.
38,8	19 24	0,332	0,1119	0,3345	1 0 3	s. schw.
39,6	19 48	0,339	0,1143	0,3381	3 0 2	s. schw.
40,8	20 24	0,348	0,1207	0,3474	4 0 0	s. s. schw.
43,3	21 40	0,369	0,1345	0,3667	2 0 3	schw.
47,8	23 54	0,405	0,1671	0,4088	4 0 2	s. s. schw.
48,2	24 6	0,409	0,1722	0,4150	3 0 3	schw.
51,2	25 36	0,431	0,1854	0,4306	0 0 4	m. st.—schw.
53,2	26 36	0,447	0,2002	0,4474	5 0 1	s. s. schw.
55,8	27 54	0,468	0,2156	0,4643	2 0 4	
57,4	28 42	0,480	0,2250	0,4743	4 0 3	
58,6	29 18	0,489	0,2350	0,4848	5 0 2	
60,2	30 6	0,502	0,2533	0,5033	3 0 4	
61,4	30 42	0,511	0,2716	0,5212	6 0 0	s. schw.
65,8	32 54	0,543	0,2929	0,5412	5 0 3	
68,2	34 6	0,561	0,3061	0,5533	4 0 4	s. s. schw.
69,2	34 36	0,567	0,3179	0,5638	6 0 2	
75,4	37 42	0,611	0,3759	0,6131	6 0 3	
81,4	40 42	0,652	0,4172	0,6459	0 0 6	m. st.—schw.
90,2	45 6	0,709	0,4828	0,6948	8 0 0	m. st.—schw.
			I. Schichtlinie $k = 1$			
20,2	10 6	0,176	0,0315	0,1775	0 1 1	m. st.
22,2	11 6	0,193	0,0390	0,1976	1 1 1	m. st.—schw.
28,2	14 6	0,243	0,0617	0,2484	2 1 1	schw.—m. st.
36,8	18 24	0,316	0,0965	0,3106	2 1 2	schw.
37,2	18 36	0,318	0,0994	0,3153	3 1 1	schw.
41,8	20 54	0,357	0,1242	0,3524	0 1 3	schw.
43,3	21 40	0,369 0,369	0,1318 0,1342	0,3630 0,3663	1 1 3 3 1 2	schw.—s. sch.
44,8	22 24	0,381	0,1522	0,3901	4 1 1	schw.
47,2	23 36	0,399	0,1544	0,3929	2 1 3	s. schw.
50,0	25	0,421	0,1921	0,4383	3 1 3	s. schw.
55,4	27 42	0,465	0,2129	0,4614	1 1 4	schw.
57,6	28 48	0,480	0,2355	0,4853	2 1 4	schw.
62,4	31 12	0,518	0,2733	0,5228	3 1 4	schw.
68,2	34 6	0,560	0,3172	0,5632	1 1 5	schw.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität geschätzt
			I. Schichtlinie $k = 4$			
68,2	34° 6′	0,560	0,3097	0,5565	0 4 5	s. schw.
72,4	36 12	0,590	0,3398	0,5829	2 4 5	s. schw.
70,4	35 12	0,576	0,3261	0,5711	4 4 4	s. schw.
77,0	38 30	0,622	0,3776	0,6145	3 4 5	s. schw.
			II. Schichtlinie $k = 2$			
35,8	17 54	0,306	0,0912	0,3020	0 2 1	
36,8	18 24	0,316	0,0988	0,3143	1 2 1	m. st.
41,2	20 36	0,352	0,1260	0,3550	0 2 2	schw.
42,2	21 6	0,361	0,1335	0,3654	1 2 2	m. st.
46,3	23 10	0,393	0,1562	0,3952	2 2 2	
51,2	25 36	0,431	0,1840	0,4290	0 2 3	
51,2	25 36	0,431	0,1915	0,4376	1 2 3	schw.
62,4	31 12	0,518	0,2726	0,5221	1 2 4	s. schw.
63,4	31 42	0,526	0,2651	0,5140	0 2 4	
Drehdiagramm um [001]; *Fe-k*-Strahlung. $\lambda = 1{,}936$ Å; $2r = 5{,}72$ cm. Äquator $l = 0$						
25,4	12 42	0,220	0,0478	0,2186	2 0 0	m. st.—st.
33,2	16 36	0,286	0,0794	0,2817	2 1 0	s. st.
41,8	20 54	0,356	0,1262	0,3552	0 2 0	s. st.
49,3	24 40	0,417	0,1740	0,4171	2 2 0	m. st.
52,0	26 0	0,438	0,1912	0,4373	4 0 0	s. schw.–schw.
59,2	28 36	0,478	0,2228	0,4720	4 1 0	s. schw.
69,3	34 40	0,568	0,3174	0,5634	4 2 0	s. schw.
70,0	35 0	0,572	0,3318	0,5760	2 3 0	schw.
81,2	40 36	0,651	0,4302	0,6559	6 0 0	s. schw.–schw.
87,0	43 30	0,688 0,688	0,4618 0,4752	0,6796 0,6893	6 1 0 4 3 0	s. schw.
90,2	45 6	0,709	0,5048	0,7105	0 4 0	m. st.—st.
98,0	49 0	0,755	0,5564	0,7459	6 2 0	s. schw.
114,0	57 0	0,839	0,6960	0,8343	4 4 0	schw.—m. st.
118,0	59 0	0,857	0,7142	0,8451	6 3 0	s. sch.
			I. Schichtlinie $l = 1$			
20,2	10 6	0,175	0,0303	0,1741	1 0 1	
26,4	13 12	0,228	0,0499	0,2234	0 1 1	m. st.
29,0	14 30	0,250	0,0619	0,2487	1 1 1	m. st.—schw.
30,2	15 6	0,260	0,0662	0,2572	2 0 1	schw.
35,0	17 30	0,300	0,0977	0,3126	2 1 1	schw.—m. st.
42,4	21 12	0,362	0,1259	0,3548	3 0 1	schw.
46,0	23 0	0,390	0,1575	0,3969	3 1 1	schw.
56,2	28 6	0,471	0,2096	0,4578	4 0 1	
66,7	33 20	0,549	0,3023	0,5498	0 3 1	m. st.
69,2	34 36	0,568	0,3171	0,5631	5 0 1	s. s. schw.
73,6	36 48	0,599	0,3501	0,5918	2 3 1	
84,4	42 12	0,672	0,4486	0,6698	6 0 1	
125,8	62 54	0,889	0,8071	0,8984	0 5 1	

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität geschätzt	Intensität gemessen
			II. Schichtlinie $l = 2$				
34,0	17° 0′	0,291	0,0854	0,2923	1 0 2	schw.	
38,2	19 6	0,327	0,1050	0,3240	0 1 2		
39,2	19 36	0,334	0,2126	0,3344	3 1 2	schw.	
40,0	20 0	0,340	0,1213	0,3483	2 0 2	s. s. schw.	
46,7	23 20	0,396	0,1528	0,3909	2 1 2	schw.	
48,3	24 10	0,409	0,1810	0,4254	3 0 2	s. schw.	
53,2	26 36	0,447	0,1997	0,4469	0 2 2	schw.	
53,8	26 50	0,451	0,2116	0,4600	1 2 2	m. st.	
59,0	29 30	0,491	0,2475	0,4975	2 2 2		
66,6	33 18	0,549	0,2962	0,5443	4 1 2		
75,2	37 36	0,610	0,3722	0,6101	5 0 2		
98,0	49 0	0,753	0,5783	0,7605	0 4 2		
			Drehdiagramm um [100] *Sr-k*-Strahlung $\lambda = 0{,}876$ Å; $2r = 5{,}72$ cm				
			Äquator $h = 0$				
12,2	6° 6′	0,107	0,0102	0,1011	0 1 1	m. st.	30
13,8	6 54	0,119	0,0150	0,1227	0 0 2	st.	70
18,8	9 24	0,164	0,0258	0,1608	0 2 0	s. st.	150
25,0	12 30	0,216	0,0403	0,2008	0 1 3	schw.	10
28,8	14 24	0,288 0,248	0,0602 0,0619	0,2453 0,2488	0 0 4 0 3 1	m. st.	25
36,2	18 6	0,310	0,0920	0,3033	0 3 3	s. schw.	2
38,2	19 6	0,327	0,1033	0,3214	0 4 0	st.	50
37,2	18 36	0,318	0,1005	0,3170	0 1 5	schw.	6
43,4	21 42	0,370	0,1354	0,3680	0 0 6	m. st.	25
47,2	23 36	0,400	0,1522	0,3902	0 3 5	s. schw.	1
52,3	26 10	0,440	0,1904	0,4368	0 1 7	s. schw.	0,5
57,2	28 36	0,478	0,2325	0,4822	0 6 0	schw.	10
59,2	29 36	0,493	0,2407	0,4904	0 0 8	s. schw.	2
76,7	38 20	0,620	0,3761	0,6133	0 0 10	s. schw.	1
80,8	40 24	0,648	0,4134	0,6431	0 8 0	s. schw.	2
108,6	54 18	0,812	0,6459	0,8037	0 10 0	s. schw.	0,6
			I. Schichtlinie $h = 1$				
12,8	6 24	0,111	0,0127	0,1127	1 1 1	st.	
18,6	9 18	0,161	0,0240	0,1550	1 1 2	m. st.	
20,6	10 18	0,178	0,0320	0,1790	1 2 1	m. st.	
24,0	12 0	0,206	0,0428	0,2069	1 1 3	schw.	
24,6	12 18	0,211	0,0433	0,2081	1 2 2	m. st.	
28,0	14 0	0,241	0,0621	0,2493	1 2 3	schw.	
28,6	14 18	0,246	0,0683	0,2538	1 3 1	schw.	
31,0	15 30	0,267	0,0691	0,2630	1 1 4	s. s. schw.	
32,3	16 10	0,278	0,0756	0,2745	1 3 2	schw.	
35,2	17 36	0,301	0,0885	0,2977	1 2 4	s. schw.	
36,3	18 10	0,311	0,0984	0,3075	1 3 3	schw.	

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität geschätzt	Intensität gemessen
			I. Schichtlinie $h = 1$				
39,2	19° 6′	0,327	0,1029	0,3209	1 1 5	s. schw.	
41,0	20 30	0,350 0,350	0,1207 0,1208	0,3474 0,3475	1 3 4 1 4 2	s. schw.	
44,2	22 6	0,375	0,1396	0,3739	1 4 3	s. schw.	
46,2	23 6	0,392	0,1443	0,3801	1 1 6	s. schw.	
		Drehdiagramm um [011] *Mo-k*-Strahlung					
		$\lambda = 0{,}708$ Å; $2r = 5{,}72$ cm					
		Äquator $k \pm l = 0$					
9,3	4 40	0,0811	0,00668	0,08173	0 1 1	st.	30
10,6	5 18	0,0910	0,00828	0,0910	1 1 1	m. st.	20
16,4	8 12	0,143	0,0217	0,1452	3 1 1	schw.	
18,8	9 24	0,164	0,0267	0,1633	0 2 2	schw.	5
19,4	9 42	0,167	0,0283	0,1644	1 2 2	schw.	2
21,7	10 50	0,188	0,0331	0,1820	2 2 2		
23,7	11 50	0,205	0,0411	0,2027	3 2 2	s. schw.	
28,2	14 6	0,243	0,0617	0,2484	1 3 3	s. schw.	
29,2	14 36	0,251	0,0601	0,2451	0 3 3	s. schw.	
30,3	15 10	0,261	0,0665	0,2578	2 3 3	s. schw.	
31,7	15 50	0,272	0,0745	0,2729	3 3 3	schw.	
		I. Schichtlinie $k \pm l = 1$					
16,8	8 24	0,145	0,0209	0,1447	1 2 1	m. st.	
16,2	8 6	0,140	0,0205	0,1430	2 1 2	m. st.	
19,4	9 42	0,168	0,0257	0,1604	2 2 1	schw.	
23,4	11 42	0,202	0,0406	0,2015	1 2 3	s. schw.	
24,4	12 12	0,211	0,0454	0,2131	2 2 3	s. schw.	
25,8	12 54	0,223	0,0494	0,2223	1 3 2	s. schw.	
26,7	13 20	0,230	0,0534	0,2310	3 2 3	schw.	
27,3	13 40	0,236	0,0542	0,2328	2 3 2	schw.	
28,8	14 24	0,248	0,0622	0,2494	3 3 2	schw.	
		II. Schichtlinie $k \pm l = 2$					
11,4	5 42	0,100	0,0098	0,0992	0 0 2	st.	
12,7	6 20	0,110	0,0114	0,1069	1 0 2	m. st.	
14,4	7 12	0,126	0,0162	0,1274	2 0 2	s. schw.	
15,2	7 36	0,131	0,0169	0,1299	0 2 0	s. st.	
16,2	8 6	0,140	0,0185	0,1359	1 2 0	m. st.	
17,4	8 42	0,151	0,0233	0,1526	2 2 0	schw.	
19,4	9 42	0,168	0,0279	0,1671	1 1 3	s. schw.	
22,0	11 0	0,190	0,0327	0,1809	2 1 3	schw.	
24,2	12 6	0,208	0,0420	0,2050	1 3 1	s. schw.	
25,2	12 36	0,217	0,0468	0,2164	2 3 1	s. schw.	
32,0	16 0	0,274	0,0789	0,2809	1 4 2	s. schw.	

B) Raumgruppe und Atomanordnungen.

Aus sämtlichen vorliegenden Diagrammen ergibt sich für die Raumgruppenbestimmung folgende Übersicht über die reflektierenden Netzebenen:

1. Pinakoide:

$(h\,0\,0)$: (200) (400) (600) (800).
$(0\,k\,0)$: (020) (040) (060) (080) (0 10 0).
$(0\,0\,l)$: (002) (004) (006) (008) (0 0 10).

2. Prismen:

$(0\,k\,0)$: (011) (012) (013) (015) (017) (021) (022) (023)
(024) (031) (033) (035) (042) (051).
$(h\,0\,l)$: (101) (102) (103) (201) (202) (203) (204) (301)
(302) (303) (304) (402) (403) (404) (501) (502)
(503) (601) (602) (603).
$(h\,k\,0)$: (120) (210) (220) (230) (410) (420) (430) (440)
(610) (620) (630).

3. Bipyramiden: (111) (112) (113) (114) (115) (116) (121)
(122) (123) (124) (131) (133) (133) (134) (142)
(143) (211) (212) (213) (214) (215) (221) (222)
(223) (231) (232) (233) (311) (312) (313) (314)
(315) (322) (323) (332) (333) (411) (412) (414) usw.

Aus dieser Zusammenstellung folgt zunächst, daß nur die Gruppen V_h^1 bis V_h^{16} in Betracht kommen. Von diesen werden durch das Fehlen der ersten Ordnungen der Pinakoide nur V_h^2, V_h^6, V_h^{10}, V_h^{12}, V_h^{14}, V_h^{15} und V_h^{16} zugelassen. Die in den Prismenzonen aufgefundenen Verhältnisse führen schließlich auf die Raumgruppe V_h^{16}, die allein sämtliche beobachteten Auslöschungen auf Grund der in ihr vorhandenen Symmetrieelemente erklärt.

In V_h^{16} gibt es folgende Punktlagen:

1. Zwei vierzählige ohne Freiheitsgrad in den Symmetriezentren. Sie haben die Koordinaten: $[0\ 0\ 0]$, $[0\ 0\ \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]$, $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$ und $[\frac{1}{2}\ 0\ 0]$, $[\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}]$, $[0\ \frac{1}{2}\ 0]$, $[0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$.

2. Eine vierzählige mit zwei Freiheitsgraden. Sie befindet sich in den Spiegelebenen und besitzt die Koordinaten: $[m, \frac{1}{4}, n]$; $[m, \frac{3}{4}, n]$; $[m+\frac{1}{2}; \frac{1}{4}, n+\frac{1}{2}]$; $[m+\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, n+\frac{1}{2}]$; ihre Symmetrie ist C_s.

3. Eine achtzählige mit drei Freiheitsgraden.

In einem Elementarkörper mit dieser Zähligkeit sind nun 4 *Ba*-, 4 *S*- und 16 *O*-Atome unterzubringen. Dies ist in der folgenden Weise möglich:

Anordnung A: Die 4 *Ba*- und die 4 *S*-Atome nehmen je eine der beiden vierzähligen Punktlagen ohne Freiheitsgrad ein. Zur Unterbringung der *O*-Atome bestehen folgende Möglichkeiten:

1. Zwei kristallographisch verschiedene Arten von *O*-Atomen. Beide liegen in einer achtzähligen Lage mit drei Freiheitsgraden.

2. Drei verschiedene Arten, eine in der achtzähligen Lage, zwei in der vierzähligen mit zwei Freiheitsgraden.

3. Vier verschiedene Arten, jede derselben in einer Spiegelebene.

Anordnung B: Die *Ba*-Atome bleiben in der vierzähligen Punktlage ohne Freiheitsgrad, die *S*-Atome rücken in die vierzählige mit zwei Freiheitsgraden. Für die *O*-Atome gibt es folgende Anordnungen:

1. Zwei verschiedene Arten in der achtzähligen Lage.

2. Drei verschiedene Arten, zwei in den Spiegelebenen, eine mit drei Freiheitsgraden.

3. Drei verschiedene Arten, eine davon in dem freien Symmetriezentrum, eine in der Spiegelebene, eine mit drei Freiheitsgraden.

4. Vier verschiedene Arten, alle in den Spiegelebenen.

5. Vier verschiedene Arten, eine in dem Symmetriezentrum und drei in den Spiegelebenen.

Anordnung C: Die *S*-Atome bleiben in den Punktlagen ohne Freiheitsgrad, die *Ba*-Atome liegen in den Spiegelebenen. Im übrigen genau wie in Anordnung B.

Anordnung D: Die *Ba*- sowohl wie die *S*-Atome liegen in den Spiegelebenen mit zwei Freiheitsgraden.

1. Zwei verschiedene Arten *O*-Atome, jede in der achtzähligen Lage.

2. Drei verschiedene Arten *O*-Atome, eine in der achtzähligen, je eine in den beiden vierzähligen Lagen.

3. Drei verschiedene Arten, eine in der achtzähligen, eine in der vierzähligen Lage mit zwei Freiheitsgraden und eine in einem der freien Symmetriezentren.

4. Drei verschiedene Arten, eine in der achtzähligen Lage, zwei in den beiden Symmetriezentren.

5. Vier verschiedene Arten, alle vier in den Spiegelebenen.

6. Vier verschiedene Arten, drei in den Spiegelebenen, die vierte in einem Symmetriezentrum.

7. Vier verschiedene Arten, zwei in den Spiegelebenen, zwei in den Symmetriezentren.

Tabelle III gibt eine Übersicht über sämtliche Anordnungsmöglichkeiten.

Von den aufgezählten 20 Atomlagen lassen sich an Hand grober Intensitätseffekte die Anordnungen A_3 bis C_5 von vornherein ausschließen. Eine überschlägliche Berechnung der Strukturfaktoren ergab, daß die

genannten Anordnungsmöglichkeiten die gemessenen Intensitäten nicht liefern können. Zur Diskussion bleiben somit A_1, A_2 und D_1 bis D_5 übrig. Von diesen ist auch A_2 sehr schlecht mit den Intensitäten in Einklang zu bringen, so daß nur A_1 oder eine der Gruppen D in Betracht kommen.

Tabelle III.

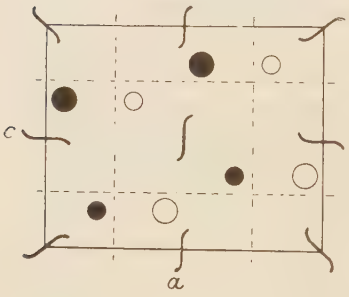
Die geometrischen Anordnungsmöglichkeiten in V_h^{16}.

Ba-Ionen	*S*-Ionen	*O*-Ionen	Konstituierende Punktlagen *Ba*	*S*	*O*	Bezeichnung
$4\,C_i$	$4\,C_i$	$8\,C_i\ 8\,C_i$	1	1	2	A_1
$4\,C_i$	$4\,C_i$	$8\,C_i\ 4\,C_s\ 4\,C_s$	1	1	3	A_2
$4\,C_i$	$4\,C_i$	$4\,C_s\ 4\,C_s\ 4\,C_s\ 4\,C_s$	1	1	4	A_3
$4\,C_i$	$4\,C_s$	$8\,C_i\ 8\,C_i$	1	1	2	B_1
$4\,C_i$	$4\,C_s$	$8\,C_i\ 4\,C_s\ 4\,C_s$	1	1	3	B_2
$4\,C_i$	$4\,C_s$	$8\,C_i\ 4\,C_s\ 4\,C_i$	1	1	3	B_3
$4\,C_i$	$4\,C_s$	$4\,C_s\ 4\,C_s\ 4\,C_s\ 4\,C_s$	1	1	4	B_4
$4\,C_i$	$4\,C_s$	$4\,C_s\ 4\,C_s\ 4\,C_s\ 4\,C_i$	1	1	4	B_5
$4\,C_s$	$4\,C_i$	$8\,C_i\ 8\,C_i$	1	1	2	C_1
$4\,C_s$	$4\,C_i$	$8\,C_i\ 4\,C_s\ 4\,C_s$	1	1	3	C_2
$4\,C_s$	$4\,C_i$	$8\,C_i\ 4\,C_s\ 4\,C_i$	1	1	3	C_3
$4\,C_s$	$4\,C_i$	$4\,C_s\ 4\,C_s\ 4\,C_s\ 4\,C_s$	1	1	4	C_4
$4\,C_s$	$4\,C_i$	$4\,C_s\ 4\,C_s\ 4\,C_s\ 4\,C_i$	1	1	4	C_5
$4\,C_s$	$4\,C_s$	$8\,C_i\ 8\,C_i$	1	1	2	D_1
$4\,C_s$	$4\,C_s$	$8\,C_i\ 4\,C_s\ 4\,C_s$	1	1	3	D_2
$4\,C_s$	$4\,C_s$	$8\,C_i\ 4\,C_s\ 4\,C_i$	1	1	3	D_3
$4\,C_s$	$4\,C_s$	$8\,C_i\ 4\,C_i\ 4\,C_i$	1	1	3	D_4
$4\,C_s$	$4\,C_s$	$4\,C_s\ 4\,C_s\ 4\,C_s\ 4\,C_s$	1	1	4	D_5
$4\,C_s$	$4\,C_s$	$4\,C_s\ 4\,C_s\ 4\,C_s\ 4\,C_i$	1	1	4	D_6
$4\,C_s$	$4\,C_s$	$4\,C_s\ 4\,C_s\ 4\,C_i\ 4\,C_i$	1	1	4	D_7

Zur Entscheidung hierüber wurde nun zunächst von einer Tatsache Gebrauch gemacht, die sich aus den bisher vorliegenden Strukturbestimmungen ergibt. Die Erfahrung lehrt nämlich, daß die Ionenschwerpunkte bzw. die Schwerpunkte der Komplexionen in ganz überwiegender Mehrheit an Punktlagen ohne Freiheitsgrad gebunden sind. Im vorliegenden Falle würde dies der Anordnung A_1 entsprechen. Die Eigensymmetrie des SO_4-Ions wäre dabei, wie man auch immer die *O*-Atome legen mag, C_i oder die einer Raumgruppe, die C_i als Untergruppe enthält. Das Ion müßte also eine Scheibe bilden. Ein derartiger Aufbau erscheint zwar auf den ersten Blick als unwahrscheinlich, jedoch ist es nicht von der Hand zu weisen, daß durch das nahe Aneinandertreten der einzelnen Ionen im Gitter eine weitgehende Deformation der Komplexionen eintritt. Auf jeden Fall kann man gegenüber dem Zustand in der Lösung eine bedeutend herabgesetzte Symmetrie erwarten. Es erschien daher die

Nachprüfung, ob die Anordnung A_1, die einfachste in V_h^{16}, möglich ist, von Wichtigkeit. Auf rein röntgenographischem Wege läßt sich hierüber infolge der zur Zeit noch bestehenden Unsicherheit bezüglich des Strukturfaktors bei der Erklärung feiner Intensitätsunterschiede nicht sicher entscheiden. Bedenkt man jedoch, daß das angenommene Modell allen physikalischen Eigenschaften, insbesondere der experimentell gut bekannten Doppelbrechung, genügen muß, so ergibt sich ein ganz gesonderter Weg zu einem Urteil. Mit Hilfe der Born-Ewaldschen Theorie ist man in der Lage die Doppelbrechung zu berechnen. Ein Vergleich mit empirischen Daten führt dann gegebenenfalls zur Ablehnung der Struktur.

Fig. 1.



Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit ist die Berechnung der Doppelbrechung durchgeführt. Es hat sich gezeigt, daß die Anordnung A_1 optisch nicht möglich ist.

Läßt man für die Ba- und SO_4-Ionen auch Punktlagen mit Freiheitsgraden zu, so stehen noch die Anordnungen D zur Diskussion. D_4 und D_7 erklären die Intensitäten schlecht. Die übrigen besitzen sämtlich eine große Anzahl von Freiheitsgraden, so z. B.: D_1 zehn, D_2 elf, D_3 neun, D_5 zwölf, D_6 zehn. Es wird daher mit Hilfe dieser Freiheitsgrade stets möglich sein, die gefundenen Intensitäten in irgendeiner Weise wiederzugeben, mit anderen Worten, die experimentellen Daten reichen zu einer eindeutigen Feststellung der Lage der Atomschwerpunkte nicht aus.

Wenn es auch angesichts dieser Tatsache ausgeschlossen erscheint, in den Anordnungen D eine quantitative Bestimmung der Atomabstände vorzunehmen, so soll doch versucht werden, die gemessenen Intensitäten so weit auszunutzen, als es ohne Willkür geschehen kann. In der folgenden Tabelle IV ist der Intensitätsverlauf der wichtigsten Ebenen in den verschiedenen Ordnungen zusammengestellt.

Tabelle IV.

Ebene	Intens.	Ebene	Intens.	Ebene	Intens.	Norm. Int.-Verlauf
200	100	020	100	002	100	100
400	24	040	33,3	004	35,8	20
600	20	060	6,66	006	35,8	7
800	100	080	2,66	008	2,86	3
10 0 0	12	0 10 0	1,33	0 0 10	2,86	1

Man sieht, daß das *B*-Pinakoid weitgehenden normalen Intensitätsabfall zeigt, während beim *A*-Pinakoid die achte, beim *C*-Pinakoid die sechste Ordnung besonders intensiv erscheint. Man muß daraus schließen,

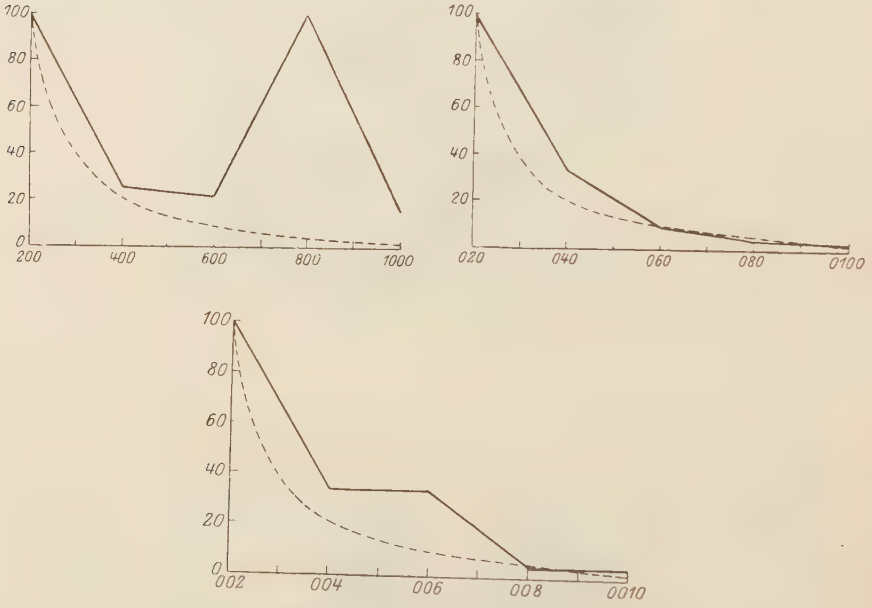
Fig. 2.

Fig. 3.

daß das *B*-Pinakoid fast sämtliche Massenpunkte des Elementarkörpers enthält. Da die *Ba*-Ionen und die Schwerpunkte der SO_4-Gruppen in den Spiegelebenen $(0\ \frac{1}{4}\ 0)$ und $(0\ \frac{3}{4}\ 0)$ festgelegt waren, so muß auch die *B*-Ebene eine Spiegelebene sein. Mit dieser Anordnung wird man auch der Tatsache gerecht, daß (0 1 0) eine besonders bevorzugte Wachs-

tumsform und auch die ausgeprägteste Spaltebene des Baryts ist. Die Art der Ionenverteilung innerhalb der *B*-Ebene läßt sich nunmehr aus den beiden anderen Pinakoiden ableiten. Die *A*-Richtung muß in etwa $\frac{1}{8}$, die *C*-Richtung in etwa $\frac{1}{6}$ unterteilt werden. Fig. 1 gibt die Projektionen der *Ba*- und SO_4-Schwerpunkte auf die (0 1 0)-Ebene wieder.

In Fig. 2 und 3 wird ein Modell gezeigt, das unter der Annahme eines regulären Tetraeders für die Gestalt des SO_4-Ions der Anordnung D_2 entspricht. Die Spiegelebenen enthalten eine Symmetrieebene des



Intensitätsabfall an den Pinakoiden des Baryts.

Tetraeders, so daß von jedem SO_4-Ion zwei *O*-Atome in, zwei außerhalb der Spiegelebenen der Raumgruppe liegen. In Fig. 2 steht jedes *Ba*-Ion einem *O*-Ion gegenüber, während in Fig. 3 die *Ba*-Ionen zwei *O*-Atomen zugekehrt sind.

Aus den Röntgenbildern und dem optischen Verhalten des $BaSO_4$ folgt also, daß das für Ionengitter sonst sehr häufig gefundene Bauprinzip, welches die einzelnen Ionen- bzw. Komplexionenschwerpunkte an Stellen ohne Freiheitsgrad anordnet, hier durchbrochen und von einem anderen Schema ersetzt ist.

Die Diskussion über solche Art von Ionengittern sei an den Schluß der Arbeit gesetzt, da bei den übrigen untersuchten Substanzen ähnliche Verhältnisse aufgefunden wurden.

II. Die Bestimmung des Kristallgitters des Coelestins[1].

A) Elementarkörper und Translationsgruppe.

Coelestin kristallisiert[2] rhombisch-bipyramidal mit dem Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0{,}7790 : 1 : 1{,}2800$$

und besitzt ein spezifisches Gewicht von 3,97 (natürliche Kristalle). Es standen drei gut gewachsene Kristalle von ziemlicher Größe zur Verfügung, an welchen besonders gut die Ebenen (001), (010), (110), (011) und (111) ausgebildet waren. Außerdem waren eine große Zahl wohlgewachsener kleiner Kristalle vorhanden. Zur Bestimmung der Identitätsperioden auf den Achsenrichtungen wurden zunächst drei Drehaufnahmen um (100), (010) und (001) gemacht. Mit Hilfe der Polanyischen Schichtlinienbeziehung ergab sich für die angenäherten Werte der Kantenlängen des Elementarkörpers:

$$\begin{aligned} a &= 8{,}3 \text{ Å} \\ b &= 5{,}3 \text{ Å} \\ c &= 6{,}8 \text{ Å}. \end{aligned} \qquad (1)$$

Nunmehr erfolgten Aufnahmen an den Ebenen (001) und (010) in einer Spektralkamera. Hieraus wurden die zugehörigen Netzebenenabstände und mit Hilfe dieser die genauen Werte für die Identitätsperioden ermittelt. Das a-Pinakoid tritt als Wachstumsfläche nur so untergeordnet auf, daß eine Aufnahme mit einer natürlich gewachsenen Ebene nicht möglich war. Es glückte jedoch, durch Anschleifen auch diese dritte Koordinatenebene freizulegen und im Spektrometer zur Reflexion zu bringen. Hier war allerdings die Linienschärfe nicht so günstig wie bei den natürlichen Begrenzungsflächen, so daß die Vermessung nur eine geringere Genauigkeit besitzt. Es wurde gefunden:

$$a = 8{,}31 \text{ Å}.$$

Bildet man mit diesen Werten das röntgenographische Achsenverhältnis so erhält man:

$$a : b : c = 1{,}56 : 1 : 1{,}28.$$

Dies stimmt mit dem goniometrischen dann genügend überein, wenn man in letzterem die a-Achse verdoppelt:

$$a : b : c = 1{,}5580 : 1 : 1{,}2800.$$

Die angeführten Werte der Grundperioden liefern für die Zahl von $SrSO_4$-Molekeln im Elementarkörper 3,98, was der ganzen Zahl 4 innerhalb der Fehlergrenze entspricht. Der Elementarkörper des $SrSO_4$ zeigt also große Ähnlichkeit mit dem des $BaSO_4$.

1) Vgl. R. W. James and W. A. Wood, l. c.

2) P. v. Groth, Chem. Kristallogr. **2**, 387.

Zur Bestimmung der Raumgruppe wurden die Drehdiagramme, die mit kleinen Kristallen aufgenommen waren und daher eine große Zahl

Tabelle V.

Drehdiagramm um die [001]-Richtung.

$\lambda = 1{,}936$ $2r = 5{,}72$ cm.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität geschätzt
			Äquator $l = 0$			
26,8	13° 24′	0,231	0,05428	0,2330	2 0 0	m. st.—s t.
34,4	17 12	0,295	0,08712	0,2955	2 1 0	s. st.
41,8	20 54	0,356	0,1314	0,3625	0 2 0	s. st.
50,8	25 24	0,429	0,1856	0,4308	2 2 0	m. st.
55,6	27 48	0,467	0,2171	0,4659	4 0 0	s. s. schw.
59,4	29 42	0,495	0,2450	0,5000	4 1 0	s. schw.
71,8	35 54	0,585	0,3485	0,5903	4 2 0	s. schw.
72,8	36 24	0,593	0,3498	0,5914	2 3 0	schw.
88,6	44 18	0,699	0,4885	0,6989	6 0 0	s. s. schw.
91,4	45 42	0,716	0,5127	0,7160	4 3 0	s. schw.
			0,5214	0,7220	6 1 0	schw.
93,6	46 48	0,729	0,5254	0,7249	0 4 0	m. st.
102,8	51 24	0,781	0,6199	0,7873	6 2 0	schw.
123,4	61 42	0,880	0,7841	0,8855	6 3 0	s. schw.
			I. Schichtlinie $l = 1$			
20,6	10 18	0,179	0,03360	0,1833	1 0 1	
26,4	13 12	0,228	0,05287	0,2299	0 1 1	m. st.
29,6	14 48	0,256	0,06644	0,2578	1 1 1	m. st.—schw.
32,2	16 6	0,278	0,07431	0,2726	2 0 1	schw.
37,6	18 48	0,322	0,1072	0,3274	2 1 1	m. st.
44,8	22 24	0,380	0,1422	0,3771	3 0 1	schw.
48,8	24 24	0,414	0,1750	0,4183	3 1 1	schw.
58,4	29 12	0,487	0,2372	0,4870	4 0 1	
68,2	34 6	0,561	0,3156	0,5618	0 3 1	m. st.
73,0	36 30	0,595	0,3593	0,5994	5 0 1	s. s. schw.
74,8	37 24	0,607	0,3699	0,6082	2 3 1	
91,8	45 54	0,718	0,5086	0,7115	6 0 1	
			II. Schichtlinie $l = 2$			
36,2	18 6	0,310	0,09369	0,3061	1 0 2	schw.
38,6	19 18	0,331	0,1130	0,3362	0 1 2	
42,8	21 24	0,364	0,1344	0,3666	2 0 2	s. s. schw.
47,6	23 48	0,404	0,1672	0,4089	2 1 2	schw.
53,0	26 30	0,446	0,2023	0,4498	3 0 2	s. schw.
54,2	27 6	0,455	0,2115	0,4599	0 2 2	schw.
56,2	28 6	0,471	0,2250	0,4744	1 2 2	m. st.
58,0	29 0	0,485	0,2351	0,4849	3 1 2	
61,6	30 48	0,512	0,2658	0,5150	2 2 2	
69,6	34 48	0,571	0,3301	0,5746	4 1 2	
79,6	39 48	0,641	0,4194	0,6476	5 0 2	

Drehdiagramm um die [100]-Richtung.
$\lambda = 1{,}936$ $2r = 5{,}72$ cm.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität geschätzt
			Äquator $l = 0$			
27,2	13° 36′	0,234	0,05287	0,2299	0 1 1	m. st.
32,4	16 12	0,279	0,08012	0,2831	0 0 2	st.
43,0	21 30	0,366	0,1314	0,3625	0 2 0	s. st.
54,6	27 18	0,459	0,2131	0,4616	0 1 3	schw.
68,0	34 0	0,559	0,3156	0,5618	0 3 1	m. st.
69,4	34 42	0,569	0,3205	0,5661	0 0 4	schw.
92,2	46 6	0,721	0,5254	0,7249	0 4 0	st.
93,4	46 42	0,727	0,5336	0,7305	0 1 5	schw.
116,6	58 18	0,851	0,7211	0,8492	0 0 6	m. st.
			I. Schichtlinie $h = 1$			
29,6	14 48	0,255	0,06644	0,2578	1 1 1	st.
41,4	20 42	0,353	0,1265	0,3557	1 1 2	m. st.
47,0	23 30	0,399	0,1650	0,4053	1 2 1	m. st.
56,2	28 6	0,470	0,2251	0,4744	1 2 2	m. st.
			0,2267	0,4761	1 1 3	schw.
69,2	34 36	0,567	0,3252	0,5703	1 2 3	schw.
69,6	34 48	0,571	0,3292	0,5738	1 3 1	schw.
73,6	36 48	0,599	0,3669	0,6057	1 1 4	s. schw.
77,0	38 30	0,623	0,3893	0,6239	1 3 2	schw.
85,6	42 48	0,679	0,4654	0,6822	1 2 4	s. schw.
88,0	44 0	0,695	0,4894	0,6996	1 3 3	schw.
94,8	47 24	0,736	0,5472	0,7397	1 1 5	s. schw.
103,6	51 48	0,786	0,6191	0,7868	1 4 2	s. schw.
104,2	52 6	0,789	0,6296	0,7935	1 3 4	s. schw.
			II. Schichtlinie $h = 2$			
34,2	17 6	0,294	0,08712	0,2955	2 1 0	s. st.
37,8	18 54	0,323	0,1072	0,3274	2 1 1	m. st.
43,0	21 30	0,367	0,1344	0,3666	2 0 2	s. s. schw.
47,6	23 48	0,404	0,1672	0,4089	2 1 2	schw.
50,6	25 18	0,427	0,1856	0,4308	2 2 0	m. st.
53,6	26 48	0,451	0,2057	0,4535	2 2 1	schw.
61,4	30 42	0,510	0,2658	0,5150	2 2 2	
			0,2674	0,5171	2 1 3	s. schw.
75,6	37 48	0,613	0,3748	0,6122	2 0 4	
90,0	45 0	0,707	0,5061	0,7114	2 2 4	
99,6	49 48	0,766	0,5797	0,7614	2 4 0	

von Interferenzen enthielten, durchindiziert. Als Beispiel für die dabei erzielte Übereinstimmung möge die Tabelle V gelten. Die quadratische Form lautet:

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}01357\,h^2 + 0{,}03284\,k^2 + 0{,}02003\,l^2.$$

B) Raumgruppe.

Aus sämtlichen vorliegenden Diagrammen ergab sich für die Raumgruppenbestimmung die folgende Übersicht reflektierender Netzebenen:

1. Pinakoide:

$(h\,0\,0)$:	(200)	(400)	(600)	
$(0\,k\,0)$:	(020)	(040)		
$(0\,0\,l)$:	(002)	(004)	(006)	(008).

2. Prismen:

$(0\,k\,l)$:	(011)	(012)	(013)	(015)	(017)	(022)	(031)	(033)
	(035)	(042)	(051)					
$(h\,0\,l)$:	(101)	(102)	(201)	(202)	(204)	(301)	(302)	(401)
	(501)	(502)	(601)					
$(h\,k\,0)$:	(210)	(220)	(230)	(240)	(410)	(420)	(430)	(610)
	(620)	(630).						

3. Bipyramiden:

$(h\,k\,l)$:	(111)	(112)	(113)	(114)	(115)	(121)	(122)	(123)
	(124)	(131)	(132)	(133)	(134)	(142)	(211)	(212)
	(213)	(221)	(222)	(224)	(231)	(311)	(312)	(412)
	usw.							

Aus dieser Zusammenstellung kann man ersehen, daß von den 28 Raumgruppen der rhombisch-bipyramidalen Klasse nur V_h^1 bis V_h^{16} das Verhalten der Bipyramiden erfüllt. Davon fordern die Gruppen:

$$V_h^2,\quad V_h^6,\quad V_h^{10},\quad V_h^{12},\quad V_h^{14},\quad V_h^{15},\quad V_h^{16},$$

daß alle drei Pinakoide $R = d/2$ haben, was im vorliegenden Falle zutrifft. Die Prismenzonen lassen — ebenso wie beim Baryt — von diesen sieben Gruppen V_h^{16} als die einzige erscheinen, welche alle gefundenen Auslöschungen richtig wiedergibt. Der Intensitätsabfall deutet auf eine ganz ähnliche Anordnung der Atome wie beim Baryt hin. Auch hier ist es nicht möglich, quantitative Angaben bezüglich der Atomlagen zu machen.

III. Die Bestimmung des Kristallgitters des Anhydrits[1]).

A) Elementarkörper und Translationsgruppe.

Anhydrit kristallisiert rhombisch bipyramidal mit dem Achsenverhältnis[2])

$$a : b : c = 0{,}8932 : 1 : 1{,}0008.$$

Seine Dichte ist 2,96. Es wurden auch hier erst Schichtliniendiagramme hergestellt, die einen vorläufigen Anhalt für die Kantenlängen des Elementar-

1) Vgl. F. Rinne, H. Hentschel u. E. Schiebold, l. c.
2) P. v. Groth, Chem. Kristallogr. **2**, 386.

Tabelle VI.

Drehdiagramm um die [001]-Richtung.
$\lambda = 1{,}936$ Å; $2r = 5{,}72$ cm.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung
		Äquator $l = 0$			
33,2	16° 36′	0,286	0,0774	0,288	0 2 0
36,2	18 6	0,310	0,0974	0,312	2 0 0
39,6	19 48	0,338	0,117	0,342	2 1 0
50,0	25 0	0,422	0,175	0,418	2 2 0
62,2	31 6	0,517	0,272	0,521	2 3 0
68,2	34 6	0,561	0,310	0,556	0 4 0
76,8	38 24	0,621	0,389	0,624	4 0 0
78,2	39 6	0,631	0,407	0,636	2 4 0
79,6	39 48	0,641	0,409	0,639	4 1 0
98,6	49 48	0,758	0,564	0,751	4 3 0
86,2	43 6	0,684	0,469	0,683	4 2 0
98,8	49 54	0,765	0,581	0,763	2 5 0
112,2	56 6	0,831	0,696	0,835	0 6 0
114,0	57 0	0,839	0,700	0,836	4 4 0
127,2	63 36	0,896	0,794	0,891	2 6 0
		I. Schichtlinie $l = 1$			
29,0	14 30	0,249	0,0629	0,251	1 1 1
40,4	20 12	0,346	0,121	0,348	1 2 1
56,2	28 6	0,471	0,218	0,467	1 3 1
60,8	30 24	0,506	0,257	0,508	3 1 1
68,8	34 24	0,565	0,316	0,562	3 2 1
72,6	36 18	0,590	0,353	0,594	1 4 1
78,4	39 12	0,632	0,412	0,642	3 3 1
95,2	47 36	0,738	0,527	0,726	1 5 1
95,6	47 48	0,741	0,548	0,740	3 4 1
108,0	54 0	0,810	0,647	0,804	5 1 1
115,4	57 42	0,845	0,705	0,840	5 2 1
117,0	58 30	0,853	0,722	0,850	3 5 1
120,0	60 0	0,865	0,740	0,860	1 6 1
		II. Schichtlinie $l = 2$			
46,2	23 6	0,391	0,155	0,393	0 2 2
48,4	24 12	0,411	0,175	0,412	2 0 2
52,4	26 12	0,441	0,194	0,440	2 1 2
61,0	30 30	0,507	0,252	0,502	2 2 2
72,2	36 6	0,590	0,349	0,591	2 3 2
77,2	38 36	0,623	0,387	0,622	0 4 2
88,2	44 6	0,695	0,467	0,683	4 0 2
89,2	44 36	0,702	0,484 0,486	0,696 0,697	2 4 2 4 1 2
95,4	47 42	0,741	0,544	0,738	4 2 2

Drehdiagramm um die [010]-Richtung.
$\lambda = 1{,}936$ Å; $2r = 5{,}72$ cm.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung
		Äquator $k = 0$			
32,0	16° 0′	0,275	0,0771	0,278	0 0 2
36,8	18 24	0,315	0,0974	0,312	2 0 0
37,4	18 42	0,321	0,1014	0,318	1 0 2
53,2	26 36	0,448	0,198	0,444	1 0 3
68,2	34 6	0,561	0,308	0,555	0 0 4
76,6	38 18	0,619	0,389	0,624	4 0 0
77,8	38 54	0,628	0,392	0,626	3 0 3
80,0	40 0	0,641	0,405	0,639	2 0 4
114,0	57 0	0,839	0,693	0,833	0 0 6
		I. Schichtlinie $k = 1$			
28,8	14 24	0,248	0,0629	0,250	1 1 1
40,4	20 12	0,346	0,117	0,342	2 1 0
51,6	25 48	0,435	0,121 0,194	0,344 0,440	1 1 3 2 1 2
61,4	30 42	0,511	0,258	0,508	3 1 1
80,0	40 0	0,642	0,409 0,412	0,639 0,642	4 1 0 3 1 3
82,2	41 6	0,658	0,422	0,650	2 1 4
89,2	44 36	0,701	0,486	0,697	4 1 2
104,0	54 0	0,809	0,647	0,805	5 1 1
		II. Schichtlinie $k = 2$			
44,2	22 6	0,375	0,145	0,380	0 2 2
50,0	25 0	0,422	0,175	0,418	2 2 0
60,4	30 12	0,503	0,252	0,502	2 2 2
63,8	31 54	0,528	0,275	0,524	1 2 3
76,6	38 18	0,619	0,386	0,622	0 2 4
86,6	43 18	0,685	0,467	0,683	4 2 0
88,4	44 12	0,698	0,483	0,695	2 2 4
95,8	47 54	0,742	0,544	0,738	4 2 2
115,4	57 42	0,845	0,705	0,840	5 2 1

körpers gaben. Die genauen Werte lieferten sodann Spektralaufnahmen in einem Schneidenspektrographen. Es ergab sich:

$$a = 6{,}20 \text{ Å}$$
$$b = 6{,}94 \text{ Å}$$
$$c = 6{,}97 \text{ Å}.$$

Das röntgenographische Achsenverhältnis lautet demnach:

$$a : b : c = 0{,}894 : 1 : 1{,}004.$$

Es stimmt mit dem kristallographischen innerhalb der Fehlergrenze genügend überein. Für die Zahl der im Elementarkörper enthaltenen Molekeln erhält man $3{,}98 \sim 4$. In der vorstehenden Tabelle VI sind die

Vermessungen zweier Schichtliniendiagramme zusammengestellt, wie sie zur Bestimmung der Raumgruppe benutzt wurden.

B) Raumgruppe.

Aus den vorliegenden Diagrammen wurden als reflektierende Netzebenen festgestellt:

1. Pinakoide:
   $(h\,0\,0) : (200)\quad (400).$
   $(0\,k\,0) : (020)\quad (040)\quad (060).$
   $(0\,0\,l) : (002)\quad (004)\quad (006).$
2. Prismen:
   $(0\,k\,0) : (022)\quad (024)\quad (042).$
   $(h\,0\,l) : (102)\quad (103)\quad (202)\quad (204)\quad (303)\quad (402).$
   $(hk0) : (210)\quad (220)\quad (230)\quad (240)\quad (250)\quad (260)\quad (410)\quad (420)$
   $(430)\quad (440).$
3. Bipyramiden:
   $(111)\quad (113)\quad (121)\quad (131)\quad (141)\quad (151)\quad (161)\quad (123)$
   $(212)\quad (214)\quad (222)\quad (224)\quad (232)\quad (242)\quad (311)\quad (313)$
   $(321)\quad (331)\quad (341)\quad (351)\quad (412)\quad (422)\quad (511)\quad (521)$ usw.

Die Diskussion der Raumgruppen läßt V_h^{17} als die einzig mögliche Raumgruppe erscheinen. Der Anhydrit zeigt also andere Symmetrieeigenschaften als der Baryt.

IV. Die Bestimmung des Kristallgitters des Anglesits[1]).

A) Elementarkörper und Translationsgruppe.

Anglesit kristallisiert nach den Angaben von P. v. Groth[2]) rhombisch bipyramidal mit dem Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0{,}7852 : 1 : 1{,}2894$$

und besitzt eine Dichte von 6,393 bis 6,39. Es standen hier nur kleine Kristalle zur Verfügung, so daß Spektralaufnahmen nicht gemacht werden konnten. Mit Hilfe von Drehdiagrammen wurden für die Kantenlängen des Elementarkörpers die folgenden Werte gefunden:

$$a = 8{,}46\ \text{Å}$$
$$b = 5{,}38\ \text{Å}$$
$$c = 6{,}95\ \text{Å}.$$

Tabelle VII zeigt als Beispiel die Vermessung zweier Schichtlinien[3]).

1) Vgl. R. W. James and W. A. Wood, l. c.
2) P. v. Groth, Chem. Kristallogr. **2**, 390.
3) Vgl. H. Mark und K. Weissenberg, l. c.

Tabelle VII.

n	$2e$	$90-\mu = \operatorname{arctg}\frac{e}{r}$	$\cos\mu$	$J = e$
1	12,1	41°57′	0,207	6,93
2	25,9	24 22	0,413	6,96

Das röntgenographische Achsenverhältnis ist dementsprechend:

$$a : b : c = 1{,}57 : 1 : 1{,}29.$$

Es stimmt mit den kristallographischen genügend überein, wenn man in diesem die a-Achse verdoppelt. Die Zahl der im Elementarkörper befindlichen Molekeln $PbSO_4$ ergibt sich zu $4{,}06 \sim 4$.

B) Raumgruppe.

Auf Grund der auf den Aufnahmen enthaltenen Reflexionen wurde die Raumgruppe V_h^{16} festgestellt.

Tabelle VIII.

Drehdiagramm um die [001]-Richtung vom Anglesit.
$\lambda = 1{,}35$ Å; $2r = 5{,}72$ cm.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität gemessen
			Äquator $l = 0$			
19,7	9°51′	0,171	0,0288	0,1697	2 0 0	100
25,5	12 45	0,221	0,0476	0,2182	2 1 0	150
31,4	15 42	0,271	0,0713	0,2670	0 2 0	300
39,6	19 48	0,339	0,1151	0,3393	4 0 0	11
54,1	25 30	0,431	0,1864 0,1892	0,4317 0,4350	4 2 0 2 3 0	8
61,3	30 39	0,510	0,2589	0,5088	6 0 0	16
62,9	31 27	0,522	0,2756 0,2768	0,5250 0,5261	4 3 0 6 1 0	19
65,2	32 36	0,539	0,2853	0,5341	0 4 0	25
70,6	35 18	0,578	0,3303	0,5747	6 2 0	17
78,2	39 6	0,631	0,4004	0,6328	4 4 0	18
80,8	40 24	0,648	0,4194	0,6476	6 3 0	20
			I. Schichtlinie $l = 1$			
15,9	7 57	0,138	0,0179	0,1338	1 0 1	s. schw.
19,8	9 54	0,172	0,0285	0,1688	0 1 1	70
22,1	11 3	0,192	0,0357	0,1889	1 1 1	55
23,3	11 39	0,202	0,0394	0,1985	2 0 1	36
28,0	14 0	0,242	0,0573	0,2394	2 1 1	s. schw
36,4	18 12	0,312	0,0932	0,3053	3 1 1	18
41,8	20 54	0,357	0,1257	0,3545	4 0 1	25
49,0	24 30	0,415	0,1711	0,4136	0 3 1	8
51,6	25 48	0,435	0,1905	0,4365	5 0 1	12
54,8	27 24	0,460	0,1999	0,4471	2 3 1	18
62,8	31 24	0,521	0,2696	0,5192	6 0 1	3

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität gemessen
		II. Schichtlinie $l = 2$				
26,1	13 3	0,226	0,0498	0,2232	1 0 2	
29,0	14 30	0,250	0,0605	0,2460	0 1 2	
31,1	15 33	0,268	0,0714	0,2672	2 0 2	
35,6	17 48	0,306	0,0892	0,2987	2 1 2	
38,6	19 18	0,331	0,1074	0,3277	3 0 2	
40,0	20 0	0,342	0,1140	0,3376	0 2 2	
41,7	20 51	0,356	0,1252	0,3538	3 1 2	
44,6	22 18	0,380	0,1427	0,3778	2 2 2	

V. Die Bestimmung des Kristallgitters des Kaliumpermanganats.

A) Elementarkörper und Translationsgruppe.

Kaliumpermanganat kristallisiert[1]) rhombisch-bipyramidal, besitzt das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0{,}7972 : 1 : 1{,}2982$$

und hat die Dichte 2,703 bis 2,710.

Es standen mehrere kleine gut ausgebildete Kristalle zur Verfügung. Mit Hilfe von Drehdiagrammen ergab sich für den Elementarkörper:

$$a = 9{,}10 \text{ Å}$$
$$b = 5{,}69 \text{ Å}$$
$$c = 7{,}40 \text{ Å}.$$

Tabelle IX enthält die Auswertung einer Drehaufnahme um die [001]-Richtung.

Tabelle IX.

n	$2e$	$90 - \mu = \text{arctg}\frac{e}{r}$	$\cos\mu$	$J = c$
1	11,3	11°11′	0,194	7,40
2	24,1	22 51	0,388	7,39

Bildet man das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 1{,}60 : 1 : 1{,}30,$$

so sieht man, daß es mit dem kristallographischen identisch ist, sobald man in letzterem den Wert für die a-Achse mit 2 multipliziert. Im Elementarkörper sind $3{,}997 \sim 4$ Molekeln $KMnO_4$ enthalten.

Tabelle X zeigt zwei mit einem kleinen Kristall angefertigte Schichtlinienaufnahmen.

B) Raumgruppe.

Die Raumgruppendiskussion ergibt das gleiche wie beim Baryt. Als einzig zulässige erscheint die Raumgruppe V_h^{16}. Auch der Intensitäts-

1) P. v. Groth, Chem. Kristallogr. **2**, 168.

abfall zeigt dasselbe Verhalten wie der des $BaSO_4$. Die Atomschwerpunktslagen sind quantitativ nicht zu bestimmen.

Tabelle X.

Drehdiagramm um die [010]-Richtung

$\lambda = 1{,}435$ A; $2r = 5{,}72$ cm.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität geschätzt
			Äquator $k = 0$			
14,8	7° 24′	0,128	0,0157	0,125	1 0 1	
18,6	9 18	0,162	0,0251	0,158	2 0 0	st.
22,0	11 0	0,190	0,0345	0,186	2 0 1	schw.
23,2	11 36	0,200	0,0376	0,194	0 0 2	st.
24,8	12 24	0,215	0,0439	0,209	1 0 2	schw.—m. st.
28,8	14 24	0,251	0,0628	0,250	2 0 2	s. s. schw.
30,3	15 10	0,261	0,0659	0,256	3 0 1	schw.-s. schw.
35,6	17 48	0,306	0,0909	0,301	1 0 3	s. schw.
38,4	19 12	0,330	0,0109	0,330	2 0 3	schw.
44,8	22 24	0,381	0,141	0,375	3 0 3	schw.
48,0	24 0	0,406	0,166	0,407	5 0 1	s. schw.
58,2	29 6	0,487	0,241 0,242	0,488 0,490	1 0 5 5 0 3	
60,4	30 12	0,503	0,251	0,501	4 0 4	s. s. schw.
			I. Schichtlinie $k = 1$			
17,2	8 36	0,150	0,0222	0,149	1 1 0	
18,4	9 12	0,160	0,0253	0,159	0 1 1	st.
20,0	10 0	0,173	0,0316	0,178	1 1 1	m. st.—schw.
23,6	11 48	0,204	0,0410	0,202	2 1 0	m. st.—st.
25,6	12 48	0,221	0,0504	0,224	2 1 1	schw.
27,2	13 36	0,236	0,0535	0,231	0 1 2	schw.
28,0	14 0	0,241	0,0598	0,244	1 1 2	m. st.
31,6	15 48	0,272	0,0724	0,269	3 1 0	
32,2	16 6	0,278	0,0786	0,280	2 1 2	s. schw.
33,0	16 30	0,284	0,0818	0,286	3 1 1	schw.
36,2	18 6	0,311	0,100	0,316	0 1 3	schw.
38,0	19 0	0,326	0,107	0,327	1 1 3	s. schw.
39,2	19 36	0,335	0,110	0,332	3 1 2	schw.
42,2	21 6	0,360	0,126	0,355	2 1 3	s. schw.
47,2	23 36	0,401	0,157	0,396	3 1 3	s. schw.
			II. Schichtlinie $k = 2$			
35,0	17 30	0,300	0,0887	0,298	2 2 0	m. st.
36,8	18 24	0,315	0,0981 0,101	0,313 0,318	2 2 1 0 2 2	schw. m. st.
38,6	19 18	0,330	0,107	0,327	1 2 2	schw.
41,8	20 54	0,356	0,126	0,355	2 2 2	m. st.—schw.

Drehdiagramm um die [001]-Richtung
$\lambda = 1{,}435$ Å; $2r = 5{,}72$ cm.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	Indizierung	Intensität
			Äquator $l = 0$			
18,5	9° 15′	0,161	0,0249	0,1578	2 0 0	st.
23,9	11 57	0,207	0,0408	0,2020	2 1 0	m. st.—st.
29,8	14 54	0,257	0,0636	0,2522	0 2 0	s. st.
34,9	17 27	0,300	0,0885	0,2975	2 2 0	m. st.
37,2	18 36	0,319	0,0995	0,3154	4 0 0	schw. – m. st.
40,4	20 12	0,345	0,1154	0,3397	4 1 0	schw.
48,2	24 6	0,408	0,1631	0,4039	4 2 0	m. st.
49,0	24 30	0,415	0,1680	0,4099	2 3 0	
57,5	28 45	0,481	0,2238	0,4731	6 0 0	schw.
59,1	29 33	0,493	0,2397 0,2426	0,4896 0,4925	6 1 0 4 3 0	schw.-s. schw.
60,9	30 27	0,507	0,2544	0,5044	0 4 0	m. st.—schw.
65,5	32 45	0,541	0,2874	0,5361	6 2 0	schw.—m. st.
73,7	36 51	0,600	0,3539 0,3669	0,5949 0,6057	4 4 0 6 3 0	schw. schw.
			I. Schichtlinie $l = 1$			
18,6	9 18	0,162	0,0253	0,1591	0 1 1	st.
20,5	10 15	0,178	0,0315	0,1775	1 1 1	m. st.—schw.
23,1	11 33	0,200	0,0343	0,1852	2 0 1	m. st.
26,6	13 18	0,230	0,0502	0,2241	2 1 1	schw.
30,3	15 9	0,261	0,0654	0,2569	3 0 1	schw.-s. schw.
33,7	16 51	0,290	0,0813	0,2851	3 1 1	schw.
38,3	19 9	0,328	0,1089	0,3300	4 0 1	schw.
45,9	22 57	0,390	0,1525	0,3905	0 3 1	
47,4	23 42	0,402	0,1648	0,4060	5 0 1	s. schw.
49,4	24 42	0,418	0,1774	0,4212	2 3 1	s. schw.
58,7	29 21	0,490	0,2332	0,4829	6 0 1	schw.
79,3	39 39	0,638	0,4069	0,6379	0 5 1	schw.-s. schw.
			II. Schichtlinie $l = 2$			
24,4	12 12	0,211	0,0438	0,2093	1 0 2	schw.—m. st.
27,3	13 39	0,236	0,0535	0,2313	0 1 2	schw.
29,9	14 57	0,258	0,0625	0,2500	2 0 2	
32,3	16 9	0,278	0,0784	0,2800	2 1 2	s. schw.
36,1	18 3	0,310	0,0936	0,3059	3 0 2	s. schw.
37,4	18 42	0,321	0,1012	0,3181	0 2 2	m. st.
38,5	19 15	0,330	0,1074	0,3277	1 2 2	
39,6	19 48	0,339	0,1095	0,3309	3 1 2	
42,2	21 6	0,360	0,1261	0,3551	2 2 2	m. st. — schw.
46,9	23 27	0,398	0,1530	0,3912	4 1 2	
52,3	26 9	0,441	0,1930	0,4393	5 0 2	
67,6	33 48	0,556	0,2920	0,5404	0 4 2	schw.

VI. Die Bestimmung des Kristallgitters des Kaliumperchlorats.

A) Elementarkörper und Translationsgruppe.

Im Anschluß an die des Kaliumpermangats wurde die Untersuchung auch auf das Kaliumperchlorat ausgedehnt. Das kristallographische Achsenverhältnis des rhombisch-bipyramidal kristallisierenden[1] $KClO_4$ ist

$$a : b : c = 0{,}7817 : 1 : 1{,}2792.$$

Seine Dichte beträgt 2,524 bis 2,525.

Mit Hilfe von Drehdiagrammen wurde für den Elementarkörper gefunden:

$$a = 8{,}84 \text{ Å}$$
$$b = 5{,}65 \text{ Å}$$
$$c = 7{,}23 \text{ Å}.$$

Tabelle XI gibt die bei der Vermessung der c-Achse erhaltenen Werte wieder.

Tabelle XI.

n	$2e$	$90-\mu = \text{arctg}\frac{e}{r}$	$\cos\mu$	$J = c$
1	11,6	11°28′	0,198	7,22
2	24,7	23 21	0,396	7,24

Das röntgenographische Achsenverhältnis lautet somit:

$$a : b : c = 1{,}56 : 1 : 1{,}28.$$

In dem kristallographischen muß also auch hier die a-Achse verdoppelt werden. Im Elementarkörper befinden sich $4{,}01 \sim 4$ Molekeln.

B) Raumgruppe.

Die Diskussion der Raumgruppen führt auch hier auf T_h^{16}. Im übrigen liegen die Verhältnisse genau so wie beim Baryt.

Tabelle XII.

Drehdiagramm um die [001]-Richtung vom $KClO_4$.
$\lambda = 1{,}435$ Å; $2r = 5{,}72$ cm.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität
			Äquator $k = 0$			
19,6	9°48′	0,170	0,0264	0,1625	2 0 0	st.
23,3	11 39	0,202	0,0425	0,2062	2 1 0	m. st.
29,3	14 39	0,253	0,0645	0,2540	0 2 0	s. st.
36,0	18 0	0,309	0,0909	0,3015	2 2 0	m. st.
38,0	19 0	0,326	0,1054	0,3247	4 0 0	schw.
41,0	20 30	0,350	0,1215	0,3486	4 1 0	s. schw.

1) P. v. Groth, Chem. Kristallogr. **2**, 167.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität
			Äquator $k = 0$			
49,6	24 48	0,420	0,1699	0,4122	4 2 0	m. st.
			0,1715	0,4141	2 3 0	schw.
59,3	29 39	0,495	0,2372	0,4870	6 0 0	schw.
			0,2506	0,5006	4 3 0	
61,2	30 36	0,509	0,2533	0,5033	6 1 0	m. st.—st.
			0,2581	0,5080	0 4 0	
67,0	33 30	0,552	0,3017	0,5493	6 2 0	schw.
73,9	36 57	0,601	0,3635	0,6029	4 4 0	s. schw.-schw.
76,8	38 24	0,621	0,3823	0,6183	6 3 0	schw.
			I. Schichtlinie $l = 1$			
18,6	9 18	0,162	0,0260	0,1612	0 1 1	st.
20,9	10 27	0,181	0,0326	0,1806	1 1 1	schw.
23,1	11 33	0,200	0,0362	0,1903	2 0 1	m. st.
26,6	13 18	0,230	0,0523	0,2287	2 1 1	schw.
31,4	15 42	0,271	0,0691	0,2629	3 0 1	m. st.—schw.
34,9	17 27	0,300	0,0853	0,2921	3 1 1	schw.-s. schw.
38,8	19 24	0,332	0,1153	0,3396	4 0 1	schw.
47,2	23 36	0,400	0,1550	0,3937	0 3 1	schw.
49,8	24 54	0,421	0,1745	0,4177	5 0 1	schw.
50,6	25 18	0,427	0,1814	0,4259	2 3 1	schw.
60,2	30 6	0,501	0,2470	0,4970	6 0 1	s. schw.
79,4	39 42	0,639	0,4131	0,6427	0 5 1	schw.
			II. Schichtlinie $l = 2$			
24,6	12 18	0,213	0,0460	0,2145	1 0 2	m. st.
26,6	13 18	0,230	0,0555	0,2356	0 1 2	m. st.
29,0	14 30	0,250	0,0657	0,2563	2 0 2	st.
33,8	16 54	0,291	0,0849	0,2862	2 1 2	schw.
37,1	18 33	0,318	0,0987	0,3142	3 0 2	m. st.—schw.
38,0	19 0	0,326	0,1039	0,3223	0 2 2	m. st.—schw.
39,3	19 39	0,336	0,1105	0,3324	1 2 2	schw.
40,0	20 0	0,342	0,1148	0,3388	3 1 2	s. schw.
43,4	21 42	0,370	0,1303	0,3610	2 2 2	m. st.—schw.
47,2	23 36	0,400	0,1609	0,4011	4 1 2	s. schw.
53,2	26 36	0,448	0,2041	0,4518	5 0 2	m. st.—schw.
66,4	33 12	0,547	0,2975	0,5454	0 4 2	m. st.—schw.

Zusammenstellung

der untersuchten Substanzen und gefundenen Werte.

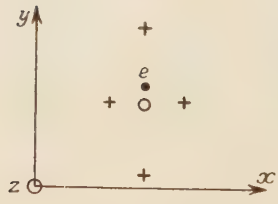
Subst.	Mol.-Gew.	a	b	c	Zahl im El.-Körp.	Raumgruppe	Röntg.-Achsenverhältnis
$CaSO_4$	136,13	6,20	6,94	6,97	4	V_h^{17}	0,89 : 1 : 1,00
$SrSO_4$	183,69	8,31	5,34	6,84	4	V_h^{16}	1,56 : 1 : 1,28
$BaSO_4$	233,43	8,85	5,45	7,14	4	V_h^{16}	1,62 : 1 : 1,31
$PbSO_4$	303,26	8,46	5,38	6,95	4	V_h^{16}	1,57 : 1 : 1,29
$KMnO_4$	158,03	9,10	5,69	7,40	4	V_h^{16}	1,60 : 1 : 1,30
$KClO_4$	138,56	8,84	5,65	7,23	4	V_h^{16}	1,56 : 1 : 1,28

Die Berechnung der Doppelbrechung des Baryts.

Im zweiten Abschnitt der vorliegenden Arbeit soll, wie bereits angedeutet, mit Hilfe optischer Daten versucht werden, eine Entscheidung darüber zu treffen, ob das einfachste der für den Baryt röntgenographisch zulässigen Modelle, nämlich A_1, auch optisch möglich ist. Zu diesem Zwecke wird an Hand der Born-Ewald'schen Theorie[1]) die Doppelbrechung berechnet. Hierbei handelt es sich um die Bestimmung der Größe von Kristallschwingungen, als deren Funktion dann der Brechungsindex gegeben ist.

Die Doppelbrechung eines Kristalles kommt dadurch zustande, daß die Kraft, die notwendig ist, um ein Resonanzelektron um die Längeneinheit aus seiner Ruhelage zu entfernen, abhängig ist von der Richtung der Entfernung. In Fig. 1 z. B. wird eine größere Kraft zur Verschiebung des Elektrons e um einen bestimmten Betrag in der y-Richtung erforderlich sein, als zur Verschiebung um den gleichen Betrag in der x-Richtung, weil nämlich im zweiten Falle die positiven Ladungen der Nachbarionen die Entfernung mehr unterstützen als im ersten. Oder mit anderen Worten: Die Polarisierbarkeit des Ions in der x-Richtung ist größer als in der y-Richtung. Eine in der yx-Ebene polarisierte optische Welle, deren elektrischer Vektor also in der x-Richtung liegt, wird daher eine stärkere Bewegung des Elektrons, also auch eine stärkere sekundäre Kugelwelle erzeugen, als eine in der xz-Ebene polarisierte Welle. Die Interferenz der einfallenden Welle mit den sekundären Kugelwellen bewirkt nun, daß in den verschiedenen Richtungen verschieden große Phasengeschwindigkeiten auftreten.

Fig. 1.



Maßgebend für die Größe der Doppelbrechung ist die Differenz der Polarisierbarkeiten in den verschiedenen Richtungen. Ein Kristallion — in der vorliegenden Rechnung stets als linearer Oszillator idealisiert — kann aus zwei Gründen verschiedene Polarisierbarkeiten aufweisen:

1. Es kann die Bindung des Resonanzelektrons an das eigene Ion anisotrop sein, so daß das isolierte Ion als anisotroper linearer Oszillator aufzufassen ist.

2. Es kann ein Ion, welches im isolierten Zustande einem isotropen Oszillator entspricht, durch den Einbau in ein niedrig symmetrisches Kristallgitter (vgl. Fig. 1) anisotrope Eigenschaften annehmen.

---

1) M. Born, Atomtheorie d. festen Zustandes (Dynamik d. Kristallgitter). Enzyklopädie d. math. Wiss. **5**, 25.

Die gesamte Doppelbrechung eines Kristalles setzt sich also zusammen aus der Wirkung der Anisotropie der einzelnen das Gitter konstituierenden Oszillatoren und der Wirkung der durch die gegenseitige Lage der Oszillatoren verursachten Gitteranisotropie. Die Gitteranisotropie läßt sich nach der Born-Ewald'schen Methode berechnen, während die Anisotropie des einzelnen Oszillators anderweitig aus experimentellen Daten abgeschätzt werden müßte, wollte man die experimentell gefundene Doppelbrechung theoretisch wiedergeben. Nimmt man aber umgekehrt die gefundene Doppelbrechung als gegeben an, so kann man unter der Voraussetzung eines bestimmten Gittermodelles berechnen, welche Anisotropie das Einzelion besitzen muß, wenn der Kristall der Erfahrung genügen soll. Diese Anisotropie des Ions, im vorliegenden Fall des SO_4-Ions, darf aber bestimmte Grenzen, die durch seinen Bau gegeben sind, nicht überschreiten. Dadurch, daß man nun untersucht, ob diese Grenzen eingehalten werden, kann man zu einem Schluß über das Zutreffen des zugrunde gelegten Gittermodelles kommen. Die Polarisierbarkeit wird in nachfolgender Rechnung aus den Kristalleigenfrequenzen bestimmt.

Es wird im folgenden nun angenommen, daß die Doppelbrechung ihre Entstehung in überwiegendem Maße dem SO_4-Ion verdankt, so daß die Beiträge, die die Ba-Ionen liefern, vernachlässigt werden können. Demgemäß kommen in der Rechnung auch nur zwei Arten von Eigenschwingungen vor, nämlich die des Kristalles, die unmittelbar für die Doppelbrechung in Frage kommen, und die des SO_4-Ions im isolierten Zustande. Unter Eigenschwingungen des Kristalles werden diejenigen Schwingungen der Elektronen des Ions verstanden, die unter der gleichzeitigen Einwirkung sämtlicher Gitterpartikeln und der Eigenbindungen des SO_4-Ions stattfinden, also durch Modifikation der Eigenschwingungen des isolierten SO_4-Ions beim Einbau in das Gitter entstehen.

Als vereinfachende Annahme wird zunächst einmal das SO_4-Ion als punktförmiger linearer Oszillator mit N-facher Ladung und Masse in Ansatz gebracht. Ihm sollen die sämtlichen Eigenschaften des Ions, insbesondere dessen Eigenschwingungen zukommen.

Der in der Rechnung eingeschlagene Weg ist dann kurz folgender:

Für die N-fachen Elektronenschwerpunkte der Ersatzoszillatoren wird die Bewegungsgleichung aufgestellt. In ihr tritt als Unbekannte die Differenz W der Eigenschwingungen des Kristalles Ω und der des Oszillators (Ions) Ω_J auf.

$$W = \Omega - \Omega_J.$$

Für W erhält man in den verschiedenen Kristallrichtungen verschiedene Werte. Wäre die Bindung des Ions eine isotrope, so würden die Differenzen der W direkt die Differenzen der Eigenschwingungen des

Kristalles wiedergeben. Nun ist aber in dem vorliegenden Kristallmodell, in dem ja das SO_4-Ion eine Scheibe bildet, eine derartige isotrope Bindung nicht zu erwarten. Der Ersatzoszillator wird daher von vornherein als anisotrop angenommen, so daß man aus der Bewegungsgleichung lediglich Werte für die Differenzen $\Omega - \Omega_z$ erhält. Mit Hilfe der empirischen Kurven für die Dispersion wird dann festgestellt, wie groß Ω_z in den verschiedenen Richtungen sein muß, damit der Kristall den beobachteten optischen Eigenschaften genügt. Es sind somit ganz bestimmte Bedingungen gegeben, denen der Oszillator gehorchen muß, wenn das Kristallmodell nicht abgelehnt werden soll.

Ob nun diese Bedingungen in der Tat erfüllt sind, läßt sich bis zu einem gewissen Grade auf anderem Wege nachprüfen. Denkt man sich nämlich ein SO_4-Ion unter Beibehaltung seiner Scheibengestalt aus dem Kristall herausgeschnitten und seinen Einwirkungen entzogen, so muß es dank der in ihm selbst wirkenden Kräfte Eigenschwingungen zeigen, die denjenigen entsprechen, welche die optische Erfahrung von dem Oszillator im Kristall verlangt.

Es ist daher auch eine Berechnung der Eigenschwingungen eines isolierten SO_4-Ions durchgeführt worden. Ein Vergleich der auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Werte miteinander zeigt, daß das Modell A_1 optisch nicht möglich ist.

I. Gang der Rechnung.

1. Anzahl und Verteilung der Resonanzelektronen. Ladung der Gitterpartikeln.

Die optischen Eigenschaften eines Kristalles sind bedingt durch Anzahl, Verteilung und Bindungsfestigkeit derjenigen Elektronen, die genügend frei sind, um durch eine Lichtwelle zum Mitschwingen angeregt zu werden.

Der Baryt ist aufgebaut aus Ba^{++}- und SO_4^{--}-Ionen. Im Ba-Ion, das bereits zwei Elektronen verloren hat, werden die übrigen Elektronen wohl so starken anziehenden Kräften ausgesetzt sein, daß sie für die Doppelbrechung nicht in Betracht kommen. Diese Annahme entspricht der Tatsache, daß die Dispersionen von Lösungen mit gleichem Anion weitgehend unabhängig sind von der Natur des Kations[1]). Im SO_4-Ion muß man zwischen dem Schwefelatom und den vier Sauerstoffatomen unterscheiden. Das Schwefelatom hat ebenfalls negative Ladungen abgegeben. Es gilt für dieses dasselbe wie für das Ba-Atom. Die vier Sauerstoffatome dagegen haben Elektronen aufgenommen. Lediglich bei

1) A. Heydweiller u. O. Grube, Ann. d. Phys. **49**, 653 (1916).

ihnen werden daher Resonanzelektronen vorhanden sein können. Auch diese Behauptung hat ihre Stütze im experimentellen Befund. Es hat sich nämlich gezeigt[1]), daß die Ionen NO_3^- und CO_3^{--} dasselbe Refraktionsäquivalent besitzen wie Al_2O_3 und SO_3. Diese Tatsache kann nur dann gedeutet werden, wenn man annimmt, daß das Zentralatom seine Valenzelektronen abgegeben hat und die Molekularrefraktion allein von dem gleichen aus drei Sauerstoffatomen bestehenden umgebenden Ring bestimmt wird. Die gefundenen Zahlenwerte sind:

$$Al_2O_3 = 10{,}6$$
$$SO_2 = 10{,}8$$
$$NO_3^- = 10{,}4$$
$$CO_3^{--} = 11{,}1.$$

Es liegt kein Grund zu der Annahme vor, daß sich ein Gefüge aus vier O-Atomen wesentlich anders verhalten sollte als ein solches von drei O-Atomen.

Über die Zahl der Resonanzelektronen läßt sich von vornherein nur soviel sagen, daß man — entsprechend der Konstitution des SO_4-Ions — eine ganze durch vier teilbare Zahl erwarten muß. Sie sei mit »N« bezeichnet. Zur Vereinfachung der Rechnung denke man sich die sämtlichen schwingungsfähigen Elektronen des SO_4-Ions zu einem einzigen Resonator mit N-facher Masse und Ladung in deren Schwerpunkt vereinigt. Dieser Resonator soll durch eine quasielastische Kraft an seine Ruhelage, die mit dem Schwerpunkt der O-Atome zusammenfällt, gebunden sein[2]).

Für die Ladungen der einzelnen Gitterpartikeln findet man:

Tabelle I.

Kation	Anionrumpf	Elektronenschwerpunkt
$+2e$	$+(N-2)e$	$-Ne$

2. Komponenten der auf einen Elektronenschwerpunkt wirkenden Kraft.

Die Bewegungen der Elektronenschwerpunkte erfolgen unter dem Einfluß:

1. eines elektrostatischen Feldes,
2. einer zugestrahlten Energiemenge.

Das elektrostatische Feld stammt von den ruhenden Gitterpartikeln her. Jeder Gitterpunkt liefert einen Beitrag dazu und wird bei der Summa-

1) Wasastjerna, Phys. Ber. **5**, 226 (1924).
2) C. Hermann, Zeitschr. f. Phys. **16**, 103 (1923).

tion entsprechend berücksichtigt. Ausgenommen bei der Summenbildung bleibt nur das dem betrachteten Elektronenschwerpunkt zugehörige Anion, das ja seine geometrische Ruhelage bildet. Als Ersatz hierfür wird eine quasielastische Kraft angenommen, die den Elektronenschwerpunkt in die Ruhelage zurückzutreiben sucht. Diese Kraft entspricht der Bindung des Elektronenschwerpunktes an das Anion, gibt also eine spezifische Eigenschaft des SO_4-Ions wieder. Da nun das Ion von der Kugelsymmetrie stark abweicht, wird man die quasielastische Kraft anisotrop ansetzen müssen.

Die zugestrahlte Energie rührt von den übrigen schwingenden N-fachen Elektronen her.

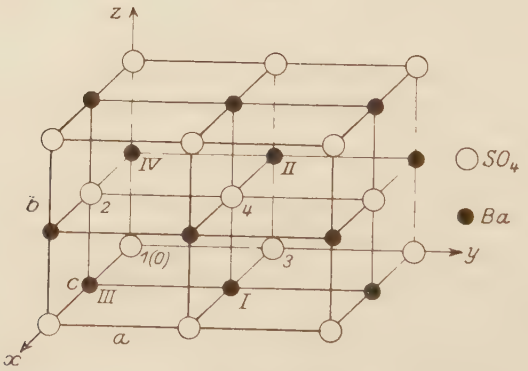
Beide Faktoren, 1. sowohl wie 2., geben die speziellen Eigenschaften des Kristalles wieder. Die nachfolgenden Abschnitte befassen sich mit ihren numerischen Auswertungen. Dabei wird so vorgegangen, daß zunächst die aus der Gittersymmetrie erkennbaren vereinfachenden Beziehungen zwischen den Potentialen aufgestellt werden.

3. Folgerungen aus der Gittersymmetrie für die Potentiale.

Man denke sich in den Punkt 1 den Anfang eines rechtwinkligen Koordinatensystems derart gelegt, daß die Achsen mit den Kanten des Elementarkörpers zusammenfallen (s. Fig. 2).

Jeder Gitterpunkt wird als Endpunkt eines von 0 gezogenen Vektors $\mathfrak{r}_k^l$ definiert. Dabei dient k zur Bezeichnung des Punktes innerhalb der

Fig. 2.



Zelle und heißt Basisindex[1]). l als Abkürzung von l_1, l_2, l_3 wird Zellenindex genannt. l_1, l_2, l_3 sind ganze Vielfache der durch den Elementarkörper auf den Achsen abgeschnittenen Längen, die — wie in

1) Vgl. M. Born, l. c.

der Kristallographie üblich — als Einheitslängen benutzt werden. Sie geben die Lage einer beliebigen Gitterzelle an. Es ist

$$\mathfrak{r}_k^l = \mathfrak{r}_k + \mathfrak{r}^l \qquad \text{(Enc. Gl. 2)}.$$

Für den Vektor, der von einer Partikel k' der Basiszelle ($l = 0$) zu einer beliebigen Partikel k in der Zelle l gezogen wird, wird ein besonderes Zeichen eingeführt:

$$\mathfrak{r}_{k\,k'}^l = \mathfrak{r}_k^l - \mathfrak{r}_{k'} = \mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'} + \mathfrak{r}^l. \qquad \text{(Enc. Gl. 3)}.$$

Die Komponenten werden entsprechend bezeichnet mit:

$$x_{k\,k'}^l, \qquad y_{k\,k'}^l, \qquad z_{k\,k'}^l.$$

Allgemein muß dann der Vektor, der von irgendeinem Gitterpunkt $\mathfrak{r}_{k'}^{l'}$ zu einem beliebigen anderen $\mathfrak{r}_k^l$ gezogen werden kann, in der Form geschrieben werden:

$$\mathfrak{r}_{k\,k'}^{l-l'} = \mathfrak{r}_k^l - \mathfrak{r}_{k'}^{l'} \qquad \text{(Enc. Gl. 4)}.$$

Die Verrückung einer Gitterpartikel ist: $\mathfrak{u}_k^l$. Die Differenz der Verrückungen zweier Partikeln wird demnach durch

$$\mathfrak{u}_{k\,k'}^{l\,l'} = \mathfrak{u}_k^l - \mathfrak{u}_{k'}^{l'}$$

zum Ausdruck gebracht. Der Abstand zweier verschobener Partikeln ist dann:

$$\mathfrak{r}_{k\,k'}^{l-l'} + \mathfrak{u}_{k\,k'}^{l\,l'}.$$

In vorliegender Rechnung kommen drei Arten von Summationen vor (vgl. Enc. S. 533):

1. Summationen über den Basisindex k: $\sum_k$. k durchläuft hier die Werte $1, 2 \ldots s$, wenn s die im Elementarkörper enthaltene Zahl von Partikeln bedeutet.

2. Summen über solche Glieder, die durch zyklische Vertauschung der rechtwinkligen Koordinaten auseinander hervorgehen. Bei ihnen kommt das Zeichen zur Anwendung:

$$\sum_x' \text{ bzw. } \sum_{xy}'$$

Im Falle der Doppelsumme sind xy als Indizes zu behandeln, wenn sie unabhängig voneinander die Koordinaten xyz durchlaufen.

3. Summationen über den Zellenindex:

$$\mathop{\mathfrak{S}}_{l} \text{ bzw. } \mathop{\mathfrak{S}}_{ll'}$$

l_1, l_2, l_3 bzw. l_1', l_2', l_3' durchlaufen hierbei unabhängig voneinander alle ganzen Zahlen von $-\infty$ bis $+\infty$.

Zwischen den Gitterpartikeln werden konservative Zentralkräfte wirkend angenommen. Die potentielle Energie zwischen zwei Teilchen $\mathfrak{r}_k^l$ und $\mathfrak{r}_{k'}^{l'}$ ist demnach eine Funktion ihrer Entfernung. Sie hat den Wert:

$$\varphi_{kk'}(\mathfrak{r}_{kk'}^{l-l'}) = \varphi_{kk'}^{l-l'}.$$

Die potentielle Energie zwischen einer Partikel der Basis und einer beliebigen anderen ($\mathfrak{r}_k^l$) muß daher geschrieben werden:

$$\varphi_{kk'}(|\mathfrak{r}_{kk'}^l|) = \varphi_{kk'}^l. \qquad \text{(Enc. Gl. 8).}$$

Der Elementarkörper des Baryts enthält nach dem röntgenographischen Ergebnis in Teil I vier Molekeln. Wenn man die Elektronenschwerpunkte der vier Sauerstoffkomplexe, die ja, wie bereits gezeigt, für die Rechnung eine besondere Bedeutung besitzen, gesondert betrachtet, so muß man in der Basiszelle zwölf Partikeln unterscheiden, nämlich: vier Kationen, vier Anionrümpfe (im folgenden kurz als Anionen bezeichnet) und vier Elektronenschwerpunkte. Die Bezeichnung der zwölf Partikeln geschieht durch die Zahlen 1, 2, 3, 4 und die Indizes α = Anion, β = Kation und ε = Elektronenschwerpunkt. Das Zeichen:

$$\sum_{k_\varepsilon}$$

bedeutet die Summation über die vier Elektronenschwerpunkte. Entsprechendes gilt für:

$$\sum_{k_\alpha} \quad \text{und} \quad \sum_{k_\beta}$$

Für die Komponenten des Ortsvektors erhält man:

Tabelle II.

k^l	x_k^l	y_k^l	z_k^l
$1\,\varepsilon,\alpha$	$0 + l_1$	$0 + l_2$	$0 + l_3$
$2\,\varepsilon,\alpha$	$\frac{1}{2} + l_1$	$0 + l_2$	$\frac{1}{2} + l_3$
$3\,\varepsilon,\alpha$	$0 + l_1$	$\frac{1}{2} + l_2$	$0 + l_3$
$4\,\varepsilon,\alpha$	$\frac{1}{2} + l_1$	$\frac{1}{2} + l_2$	$\frac{1}{2} + l_3$
$1\,\beta$	$\frac{1}{2} + l_1$	$\frac{1}{2} + l_2$	$0 + l_3$
$2\,\beta$	$0 + l_1$	$\frac{1}{2} + l_2$	$\frac{1}{2} + l_3$
$3\,\beta$	$\frac{1}{2} + l_1$	$0 + l_2$	$0 + l_3$
$4\,\beta$	$0 + l_1$	$0 + l_2$	$\frac{1}{2} + l_3$

Hieraus folgt leicht für den Abstand zweier Gitterpartikeln die Tabelle III.

Für die potentielle Energie $\varphi_{kk'}^{l_1 l_2 l_3}$ zwischen den Gitterpunkten $\mathfrak{r}_k^{l_1 l_2 l_3}$ und $\mathfrak{r}_{k'}^0$ lassen sich leicht die in den Tabellen IV und V enthaltenen Beziehungen ableiten.

Tabelle III.

Komponenten von $\mathfrak{r}^{l}_{k\,k'}$.

$k =$	1 ε	2 ε	3 ε	4 ε
$k' =$ 1 ε, α	l_1 l_2 l_3	$\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $\frac{1}{2}+l_3$	l_1 $\frac{1}{2}+l_2$ l_3	$\frac{1}{2}+l_1$ $\frac{1}{2}+l_2$ $\frac{1}{2}+l_3$
2 ε, α	$-\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $-\frac{1}{2}+l_3$	l_1 l_2 l_3	$-\frac{1}{2}+l_1$ $\frac{1}{2}+l_2$ $-\frac{1}{2}+l_3$	l_1 $\frac{1}{2}+l_2$ l_3
3 ε, α	l_1 $-\frac{1}{2}+l_2$ l_3	$\frac{1}{2}+l_1$ $-\frac{1}{2}+l_2$ $\frac{1}{2}+l_3$	l_1 l_2 l_3	$\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $\frac{1}{2}+l_3$
4 ε, α	$-\frac{1}{2}+l_1$ $-\frac{1}{2}+l_2$ $-\frac{1}{2}+l_3$	l_1 $-\frac{1}{2}+l_2$ l_3	$-\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $-\frac{1}{2}+l_3$	l_1 l_2 l_3
1 β	$-\frac{1}{2}+l_1$ $-\frac{1}{2}+l_2$ l_3	l_1 $-\frac{1}{2}+l_2$ $\frac{1}{2}+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_1$ l_2 l_3	l_1 l_2 $\frac{1}{2}+l_3$
2 β	l_1 $-\frac{1}{2}+l_2$ $-\frac{1}{2}+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ $-\frac{1}{2}+l_2$ l_3	l_1 l_2 $-\frac{1}{2}+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ l_2 l_3
3 β	$-\frac{1}{2}+l_1$ l_2 l_3	l_1 l_2 $\frac{1}{2}+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_1$ $\frac{1}{2}+l_2$ l_3	l_1 $\frac{1}{2}+l_2$ $\frac{1}{2}+l_3$
4 β	l_1 l_2 $-\frac{1}{2}+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ l_2 l_3	l_1 $\frac{1}{2}+l_2$ $-\frac{1}{2}+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ $\frac{1}{2}+l_2$ l_3

Tabelle IV.

$$\varphi^{l_1 l_2 l_3}_{k_\varepsilon k_\varepsilon} = \varphi^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}_{k'_\varepsilon k'_\varepsilon}$$

$$\varphi^{l_1 l_2 l_3}_{k_\varepsilon k_\alpha} = \varphi^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}_{k'_\varepsilon k'_\alpha}$$

$$\varphi^{l_1 l_2 l_3}_{k_\varepsilon k_\beta} = \varphi^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}_{k'_\varepsilon k'_\beta}$$

$$\varphi^{l_1 l_2 l_3}_{k_\varepsilon k'_\varepsilon} = \varphi^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}_{k_\varepsilon k'_\varepsilon}$$

$$\varphi^{l_1 l_2 l_3}_{k_\varepsilon k'_\alpha} = \varphi^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}_{k_\varepsilon k'_\alpha}$$

$$\varphi^{l_1 l_2 l_3}_{k_\varepsilon k'_\beta} = \varphi^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}_{k_\varepsilon k'_\beta}$$

$$\varphi^{l_1 l_2 l_3}_{k_\varepsilon k'_\alpha} : \varphi^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}_{k_\varepsilon k'_\varepsilon} = (N-2) : -N.$$

Tabelle V.

Potentiale			Komp. d. Radiusvektors
$\varphi^{l_1 l_2 l_3}_{1\varepsilon 1\varepsilon} = \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{2\varepsilon 2\varepsilon} = \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{3\varepsilon 3\varepsilon}$	$= \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{4\varepsilon 4\varepsilon}$	$\mp \quad l_1 \mp \quad l_2 \mp \quad l_3$
$\varphi^{(l_1+1) l_2 (l_3+1)}_{1\varepsilon 2\varepsilon} = \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{2\varepsilon 1\varepsilon} = \varphi^{(l_1+1) l_2 (l_3+1)}_{3\varepsilon 4\varepsilon}$	$= \varphi^{l_1 l_2 l_2}_{4\varepsilon 3\varepsilon}$	$\mp (\frac{1}{2}+l_1) \mp \quad l_2 \mp (\frac{1}{2}+l_3)$
$\varphi^{l_1 (l_2+1) l_3}_{1\varepsilon 3\varepsilon} = \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{3\varepsilon 1\varepsilon} = \varphi^{l_1 (l_2+1) l_3}_{2\varepsilon 4\varepsilon}$	$= \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{4\varepsilon 2\varepsilon}$	$\mp \quad l_1 \mp (\frac{1}{2}+l_2) \mp \quad l_3$
$\varphi^{(l_1+1)(l_2+1)(l_3+1)}_{1\varepsilon 4\varepsilon} = \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{4\varepsilon 1\varepsilon} = \varphi^{l_1 (l_2+1) l_3}_{2\varepsilon 3\varepsilon}$	$= \varphi^{(l_1+1) l_2 (l_3+1)}_{3\varepsilon 2\varepsilon}$	$\mp (\frac{1}{2}+l_1) \mp (\frac{1}{2}+l_2) \mp (\frac{1}{2}+l_3)$

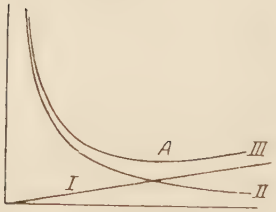
Außerdem gelten die Beziehungen, die dadurch entstehen, daß man das ε des zweiten Index durch ein α ersetzt.

Potentiale			Komp. d. Radiusvektors
$\varphi^{(l_1+1)(l_2+1) l_3}_{1\varepsilon 1\beta} = \varphi^{l_1 (l_2+1) l_3}_{2\varepsilon 2\beta} = \varphi^{(l_1+1) l_2 l_3}_{3\varepsilon 3\beta} = \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{4\varepsilon 4\beta}$		$\mp (\frac{1}{2}+l_1) \mp (\frac{1}{2}+l_2) \mp \quad l_3$
$\varphi^{l_1 (l_2+1)(l_3+1)}_{1\varepsilon 2\beta} = \varphi^{l_1 (l_2+1) l_3}_{2\varepsilon 1\beta} = \varphi^{l_1 l_2 (l_3+1)}_{3\varepsilon 4\beta} = \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{4\varepsilon 3\beta}$		$\mp \quad l_1 \mp (\frac{1}{2}+l_2) \mp (\frac{1}{2}+l_3)$
$\varphi^{(l_1+1) l_2 l_3}_{1\varepsilon 3\beta} = \varphi^{(l_1+1) l_2 l_3}_{3\varepsilon 1\beta} = \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{2\varepsilon 4\beta} = \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{4\varepsilon 2\beta}$		$\mp (\frac{1}{2}+l_1) \mp \quad l_2 \mp \quad l_3$
$\varphi^{l_1 l_2 (l_3+1)}_{1\varepsilon 4\beta} = \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{4\varepsilon 1\beta} = \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{2\varepsilon 3\beta} = \varphi^{l_1 l_2 (l_3+1)}_{3\varepsilon 2\beta}$		$\mp \quad l_1 \mp \quad l_2 \mp (\frac{1}{2}+l_3)$

4. Aufstellung der Potentialfunktion.

Für den Verlauf der Potentialfunktion innerhalb eines Kristalles liegt ein theoretisch völlig befriedigender Ansatz bisher nicht vor. Das Einfachste wäre es, ein Coulombsches Potential anzunehmen. Jedoch genügt dieses den Anforderungen deshalb nicht, weil es kein Minimum besitzt und daher niemals eine Gleichgewichtslage für zwei Punkte liefern könnte, die in geringer Entfernung voneinander unter dem Einfluß gegenseitiger Kräfte stehen. Fügt man aber dem Coulombschen Potential ein oder mehrere Zusatzpotentiale hinzu, so läßt sich ein Minimum erzeugen. Gibt in Fig. 3 die Kurve II den Verlauf des Coulombschen Potentiales wieder, so erreicht man z. B. durch Überlagerung eines Potentiales, wie es durch die Gerade I dargestellt ist, an A ein Minimum. Das zusammengesetzte Potential würde den Verlauf der Kurve III zeigen.

Fig. 3.



Der folgenden Rechnung wird nun entsprechend dieser Überlegung eine Potentialfunktion zugrunde gelegt, die die Form: $-1/r - a \cdot r$ besitzt, wo a eine Konstante bedeutet. Außer der ersten sind die Ableitungen dieser Funktion identisch mit denen der Coulombschen Potentialfunktion.

5. Entwicklung und Summation der Gitterpotentiale.

Φ bedeutet die potentielle Energie des gesamten Kristallgitters. Es kann eine Entwicklung von Φ nach den Verrückungen u_k^l der resonanzfähigen Elektronen vorgenommen werden:

(1) $$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \cdots \qquad \text{(Enc. Gl. 18).}$$

Hierin ist:

$$\Phi_0 = \text{konst.} \quad \Phi_1 = \tfrac{1}{2} \sum_{kk'} \mathop{\mathfrak{S}}_{ll'} \sum_{x} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_x \, u_{kk'_x}^{ll'}$$

(2) $$\Phi_2 = \tfrac{1}{4} \sum_{kk'} \mathop{\mathfrak{S}}_{ll'} \sum_{xy} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} \cdot u_{kk'_x}^{ll'} \cdot u_{kk'_y}^{ll'} \qquad \text{(Enc. Gl. 18).}$$

Φ_0 ist ohne physikalische Bedeutung, Φ_1 muß Null sein, damit für $u_k^l = 0$ Gleichgewicht herrscht. Φ_2 ist demnach das erste in Betracht kommende Glied. Glieder höherer Ordnung bleiben unberücksichtigt. Es gehen somit in die Rechnung nur die zweiten Ableitungen der Gitterpotentiale ein. Für diese wird zur besseren Übersicht und zur Abkürzung ein besonderes Summenzeichen eingeführt. Es soll sein[1]):

(3) $$\begin{bmatrix} k\,k' \\ x\;y \end{bmatrix} = \mathop{\mathfrak{S}}_{l} (\varphi_{kk'}^{l})_{xy} \qquad \text{(Enc. Gl. 105).}$$

Das Klammersymbol bedeutet mithin nichts anderes, als die Summe der zweiten Ableitungen der Potentiale, die von sämtlichen Gitterpunkten k, also dem einfachen Translationsgitter k, auf den Punkt k' ausgeübt werden.

Nun ist es aber nicht ohne weiteres möglich, elektrische Kräfte bzw. deren Potentiale über alle Zellen eines unendlichen Gitters zu summieren, weil hierbei unendliche divergierende Reihen auftreten würden. Eine Summation könnte nur geschehen, so lange man sich auf die Betrachtung ganzer Zellen, in denen ja die Summe sämtlicher Ladungen gleich Null ist, beschränkte. Hier handelt es sich aber um die Berechnung der elektrischen Kräfte einfacher Gitter auf einzelne Punkte. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, muß man sich den ganzen Kristall mit einer stetig verteilten Raumladung erfüllt denken, die die Ladungen der einfachen jeweils in Betracht gezogenen Gitter im Mittel gerade ausgleicht. Eine Beeinträchtigung des Endresultates erfolgt dadurch nicht, da ja bei der Summation über die einfachen Gitter die angenommenen Raum-

1) Bei Born hat diese Größe die Bezeichnung $\begin{bmatrix} 0 \\ k\,k' \\ x\;y \end{bmatrix}$, wo der obere Index die Unabhängigkeit von τ zum Ausdruck bringt; da für die Berechnung der Doppelbrechung nur solche Glieder berücksichtigt zu werden brauchen, konnte die Gleichung in obiger Form geschrieben werden.

ladungen infolge ihrer verschiedenen Vorzeichen wieder herausfallen müssen. Für die potentielle Energie $\Phi_{kk'} = \sum_l \Phi^l_{kk'}$ des Gitters k auf das Teilchen k' gilt also:

$$(4) \qquad \text{div. grad. } \Phi_{kk'} = \begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} k\,k' \\ y\,y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} k\,k' \\ z\,z \end{bmatrix} = \frac{4\pi e_k \cdot e_{k'}}{A}$$

wenn man mit e_k bzw. $e_{k'}$ die Ladungen der Gitterpartikeln k und k' bezeichnet.

In den Klammersymbolen von dem Typus $\begin{bmatrix} k\,k \\ x\,y \end{bmatrix} = \sum_l (\varphi^l_{kk\,xy}$ tritt für $l = 0$ die zweite Ableitung des Potentiales eines Punktes auf sich selbst auf. Dieses Potential ist unbestimmt und kann daher willkürlich definiert werden. Für den Fall der Elektronenschwerpunkte geschieht dies durch die Forderung:

$$(5) \qquad \sum_{k'}{}' \begin{bmatrix} k_\varepsilon\,k'_\varepsilon \\ x\,y \end{bmatrix} = 0.$$

Daß diese Definition, ohne Einfluß auf das Resultat zu haben, völlig willkürlich geschehen kann, sieht man auch aus Gleichung (2). Für den Fall nämlich, daß $k = k'$ und $l = l'$ ist, hat das Produkt $u^{ll}_{kk_x} \cdot u^{ll}_{kk_y}$ den Wert Null, und es ist gleichgültig, welche Größe man für $(\varphi^{ll}_{kk,xy}$ einsetzt.

In dem Fall des Potentials eines Elektronenschwerpunktes auf das dazu gehörige Anion, die ja beide dieselbe geometrische Lage haben, wird bei der Summation das betreffende Glied ausgelassen und durch den Ansatz einer quasielastischen Kraft ersetzt. Die Summen, bei denen derartige Glieder ausfallen, sind durch einen Akzent gekennzeichnet. Die Tabelle VI enthält eine Übersicht über Beziehungen zwischen den zweiten Ableitungen der Potentiale, die sich aus Tabelle IV ergeben.

Die Klammerausdrücke lassen sich zerlegen in einen rein geometrischen, dimensionslosen Anteil und in einen solchen, der alle übrigen Größen enthält. Bezeichnet man den geometrischen Teil mit großen lateinischen Buchstaben, so folgt unter Berücksichtigung von Tabelle I aus Tabelle V die Tabelle VII.

Aus (4) ersieht man die Gültigkeit der Beziehungen:

$$(6) \qquad \begin{cases} A_{xx} + A_{yy} + A_{zz} = 1 \\ B_{xx} + B_{yy} + B_{zz} = 1 \\ C_{xx} + C_{yy} + C_{zz} = 1 \\ D_{xx} + D_{yy} + D_{zz} = 1. \end{cases}$$

Tabelle VI.

$$\frac{\partial^2 \varphi^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}_{2\varepsilon\,2\varepsilon}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}_{3\varepsilon\,3\varepsilon}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}_{4\varepsilon\,4\varepsilon}}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{-l_1+l_2+l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{-l_1-l_2+l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{-l_1-l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{+l_1-l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x^2}$$
$$= \frac{\partial^2 \varphi^{+l_1+l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{+l_1-l_2+l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{-l_1+l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{-l_1+l_2+l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{-l_1-l_2+l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{-l_1-l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{+l_1-l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial y^2}$$
$$= \frac{\partial^2 \varphi^{+l_1+l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{+l_1-l_2+l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{-l_1+l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial y^2}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{-l_1+l_2+l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{-l_1-l_2+l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{-l_1-l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{+l_1-l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial z^2}$$
$$= \frac{\partial^2 \varphi^{+l_1+l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{+l_1-l_2+l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \varphi^{-l_1+l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial z^2}.$$

Dasselbe gilt auch für die zweiten Ableitungen nach x, y und z der Potentiale:

$$\varphi_{1\varepsilon\,2\varepsilon},\quad \varphi_{1\varepsilon\,3\varepsilon},\quad \varphi_{1\varepsilon\,4\varepsilon},\quad \varphi_{1\varepsilon\,1\alpha},\quad \varphi_{1\varepsilon\,2\alpha},\quad \varphi_{1\varepsilon\,3\alpha},\quad \varphi_{1\varepsilon\,4\alpha},$$
$$\varphi_{1\varepsilon\,1\beta},\quad \varphi_{1\varepsilon\,2\beta},\quad \varphi_{1\varepsilon\,3\beta},\quad \varphi_{1\varepsilon\,4\beta}.$$

Aber:

$$\frac{\partial^2 \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x\,\partial y} = \frac{\partial^2 \varphi^{-l_1-l_2+l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x\,\partial y} = \frac{\partial^2 \varphi^{+l_1+l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x\,\partial y} = \frac{\partial^2 \varphi^{-l_1-l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x\,\partial y} = \frac{-\partial^2 \varphi^{+l_1-l_2+l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x\,\partial y}$$
$$= \frac{-\partial^2 \varphi^{-l_1+l_2+l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x\,\partial y} = \frac{-\partial^2 \varphi^{-l_1+l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x\,\partial y} = \frac{-\partial^2 \varphi^{+l_1-l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x\,\partial y}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x\,\partial z} = \frac{\partial^2 \varphi^{-l_1+l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x\,\partial z} = \frac{\partial^2 \varphi^{+l_1-l_2+l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x\,\partial z} = \frac{\partial^2 \varphi^{-l_1-l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x\,\partial z} = \frac{-\partial^2 \varphi^{+l_1+l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x\,\partial z}$$
$$= \frac{-\partial^2 \varphi^{-l_1+l_2+l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x\,\partial z} = \frac{-\partial^2 \varphi^{+l_1-l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x\,\partial z} = \frac{-\partial^2 \varphi^{-l_1-l_2+l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial x\,\partial z}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial y\,\partial z} = \frac{\partial^2 \varphi^{+l_1-l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial y\,\partial z} = \frac{\partial^2 \varphi^{-l_1+l_2+l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial y\,\partial z} = \frac{\partial^2 \varphi^{-l_1-l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial y\,\partial z} = \frac{-\partial^2 \varphi^{+l_1+l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial y\,\partial z}$$
$$= \frac{-\partial^2 \varphi^{+l_1-l_2+l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial y\,\partial z} = \frac{-\partial^2 \varphi^{-l_1+l_2-l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial y\,\partial z} = \frac{-\partial^2 \varphi^{-l_1-l_2+l_3}_{1\varepsilon\,1\varepsilon}}{\partial y\,\partial z}.$$

Eine entsprechende Aufstellung erhält man für die zweiten Ableitungen nach xy, xz und yz von den übrigen vorstehend aufgeführten Potentialen.

Tabelle VII.

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 1\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 2\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 3\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 4\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2 \cdot N^2}{\Delta} A^{\varepsilon}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 1\varepsilon \\ y & y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 2\varepsilon \\ y & y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 3\varepsilon \\ y & y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 4\varepsilon \\ y & y \end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2 \cdot N^2}{\Delta} A^{\varepsilon}_{yy}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 1\varepsilon \\ z & z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 2\varepsilon \\ z & z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 3\varepsilon \\ z & z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 4\varepsilon \\ z & z \end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2 \cdot N^2}{\Delta} A^{\varepsilon}_{zz}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 2\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 1\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 4\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 3\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2 \cdot N^2}{\Delta} B^{\varepsilon}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 3\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 1\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 4\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 2\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2 \cdot N^2}{\Delta} C^{\varepsilon}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 4\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 1\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 3\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 2\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2 \cdot N^2}{\Delta} D^{\varepsilon}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 1\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 2\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 3\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 4\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = -\frac{4\pi e^2}{\Delta} \cdot N \cdot (N-2) \cdot A^{\alpha}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 2\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 1\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 4\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 3\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = -\frac{4\pi e^2}{\Delta} \cdot N \cdot (N-2) \cdot B^{\alpha}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 3\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 1\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 4\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 2\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = -\frac{4\pi e^2}{\Delta} \cdot N \cdot (N-2) \cdot C^{\alpha}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 4\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 1\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 3\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 2\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = -\frac{4\pi e^2}{\Delta} \cdot N \cdot (N-2) \cdot D^{\varepsilon}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 1\beta \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 2\beta \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 3\beta \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 4\beta \\ x & x \end{bmatrix} = -\frac{4\pi e^2}{\Delta} \cdot 2N \cdot A^{\beta}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 2\beta \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 1\beta \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 4\beta \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 3\beta \\ x & x \end{bmatrix} = -\frac{4\pi e^2}{\Delta} \cdot 2N \cdot B^{\beta}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 3\beta \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 1\beta \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 4\beta \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 2\beta \\ x & x \end{bmatrix} = -\frac{4\pi e^2}{\Delta} \cdot 2N \cdot C^{\beta}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 4\beta \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 1\beta \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 3\beta \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 2\beta \\ x & x \end{bmatrix} = -\frac{4\pi e^2}{\Delta} \cdot 2N \cdot D^{\beta}_{xx}$$

Die Summe der gemischten Ableitungen ist Null (vgl. Tabelle VI). Zusammenfassend kann also geschrieben werden:

$$\begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} \neq 0 \text{ für } x = y, \quad \begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} = 0 \text{ für } x \neq y.$$

6. Aufstellung der Bewegungsgleichung.

Es ist:

$$(7)\quad \Phi_2 = \tfrac{1}{4} \sum_{k\,k'} \mathop{\mathrm{S}}_{l\,l'} \sum_{x\,y} \left(\varphi^{l-l'}_{k\,k'}\right)_{x\,y} \left(\mathfrak{u}^{l}_{k_x} - \mathfrak{u}^{l'}_{k'_x}\right)\left(\mathfrak{u}^{l}_{k_y} - \mathfrak{u}^{l'}_{k'_y}\right) \quad \text{(Enc. Gl. 18')}.$$

Diese Gleichung ist unter der Voraussetzung abgeleitet, daß sämtliche Partikeln des Gitters merklich beweglich sind. Nun ist aber im vorhergehenden angenommen worden, daß die Anionen und Kationen festliegen, und nur die Elektronenschwerpunkte schwingungsfähige Gebilde sind, oder mit andern Worten, daß $\mathfrak{u}^{l}_{k}\,(\mathfrak{u}^{l'}_{k'}) = 0$ wenn $k\,(k')$ gleich k_α oder k_β ist. Die Summe umfaßt daher lediglich solche Glieder, bei denen entweder k bzw. k' einzeln oder k und k' gleichzeitig den Index ε tragen. Es möge k nur die Werte k_ε durchlaufen, während k' jedes Teilchen der Zelle bedeuten kann. Dann müssen die Summenglieder, die k'_α und k'_β enthalten, doppelt gezählt werden, weil sie sowohl in der Form $k_\varepsilon\,k'_\alpha$ als auch in der Form $k_\alpha\,k'_\varepsilon$ vorkommen.

Die Summe (7) läßt sich in zwei Teile zerlegen. Im ersten setze man $k' = k'_\varepsilon$, im zweiten $k' = k'_{\alpha,\,\beta}$. Für die erste Teilsumme multipliziere man die Klammern aus. Sie ergeben:

$$\mathfrak{u}^{l}_{k_x}\cdot\mathfrak{u}^{l}_{k_y} + \mathfrak{u}^{l'}_{k'_x}\cdot\mathfrak{u}^{l'}_{k'_y} - \mathfrak{u}^{l}_{k_x}\cdot\mathfrak{u}^{l'}_{k'_y} - \mathfrak{u}^{l'}_{k'_x}\cdot\mathfrak{u}^{l}_{k_y} = 2\left(\mathfrak{u}^{l}_{k_x}\cdot\mathfrak{u}^{l}_{k_y} - \mathfrak{u}^{l}_{k_x}\cdot\mathfrak{u}^{l'}_{k'_y}\right),$$

da
$$\sum \mathfrak{u}^{l}_{k_x}\cdot\mathfrak{u}^{l}_{k_y} = \sum \mathfrak{u}^{l'}_{k'_x}\cdot\mathfrak{u}^{l'}_{k'_y}$$

und
$$\sum \mathfrak{u}^{l}_{k_x}\cdot\mathfrak{u}^{l'}_{k'_y} = \sum \mathfrak{u}^{l'}_{k'_x}\cdot\mathfrak{u}^{l}_{k_y} \text{ ist.}$$

In der zweiten Teilsumme ist $\mathfrak{u}^{l'}_{k'_{\alpha,\,\beta}} = 0$, so daß von dem Klammerausdruck nur $\mathfrak{u}^{l}_{k_x}\cdot\mathfrak{u}^{l}_{k_y}$ übrig bleibt.

Das Potential nimmt dann die Form an:

$$\Phi_2 = \tfrac{1}{2} \sum_{k_\varepsilon\,k'_\varepsilon} \mathop{\mathrm{S}}_{l\,l'} \sum_{x\,y} \left(\varphi^{l-l'}_{k\,k'}\right)_{x\,y} \left(\mathfrak{u}^{l}_{k_x}\cdot\mathfrak{u}^{l}_{k_y} - \mathfrak{u}^{l}_{k_x}\cdot\mathfrak{u}^{l'}_{k'_y}\right)$$

$$+ \tfrac{1}{2} \sum_{k_\varepsilon\,k'_{\alpha,\beta}} \mathop{\mathrm{S}}_{l\,l'} \sum_{x\,y} \left(\varphi^{l-l'}_{k\,k'}\right)_{x\,y} \cdot \mathfrak{u}^{l}_{k_x}\cdot\mathfrak{u}^{l}_{k_y}.$$

In dem ersten Gliede der ersten Teilsumme und in der zweiten Teilsumme wird eine Bewegung nur von den Teilchen k ausgeführt. Das Potential $\left(\varphi^{l-l'}_{k\,k'}\right)_{x\,y}$ ist über l und l', die beide unabhängig voneinander sämtliche Gitterzellen durchlaufen, zu summieren. Eine über l' ausgeführte Summation stellt die Einwirkung des festen Gitters k' auf den Punkt $\mathfrak{r}^{l}_{k}$ dar. Wählt man jetzt an Stelle des Punktes $\mathfrak{r}^{l}_{k}$ den Punkt $\mathfrak{r}^{l_1}_{k}$ zum Aufpunkt, so sieht man, daß das Potential des Gitters k' auf diesen neuen Aufpunkt wegen der Symmetrie und der als unendlich angenommenen Ausdehnung des Kristalls dasselbe ist, wie das auf den Punkt $\mathfrak{r}^{l}_{k}$ aus-

geübte. Dies bedeutet aber, daß die u_k^l nach der Summation mit Gliedern multipliziert auftreten, die in bezug auf l konstant sind. Man kann daher den Potentialausdruck aus der Summe $\sum_l$ ausklammern und erhält für den ersten Summanden:

$$\tfrac{1}{2} \sum_{k_\varepsilon k'_\varepsilon} \sum_{l'} \sum_{xy} (\varphi^{l-l'}_{kk'})_{xy} \sum_l u^l_{k_x} \cdot u^l_{k_y} .$$

Entsprechend gestaltet sich der letzte Summand.

Jetzt ist aber die Summation über l' ausführbar:

$$\Phi_2 = \tfrac{1}{2} \sum_{k_\varepsilon k'_\varepsilon} \sum_{xy} \begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} \sum_l u^l_{k_x} \cdot u^l_{k'_y} - \tfrac{1}{2} \sum_{k_\varepsilon k'_\varepsilon} \sum_{ll'} \sum_{xy} (\varphi^{l-l'}_{kk'})_{xy} \cdot u^l_{k_x} \cdot u^{l'}_{k'_y} + \tfrac{1}{2} \sum_{k_\varepsilon k'_{\alpha,\beta}} \sum_{xy} \begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} \sum_l u^l_{k_x} \cdot u^l_{k_y} . \tag{8}$$

Hier ist das erste Glied Null (vgl. (5)).

Das zweite Glied enthält die Kräfte, die auftreten, wenn sich die Elektronengitter gegeneinander verschieben, während das dritte die elektrostatischen Einwirkungen der festliegenden Anionen- und Kationengitter auf die schwingenden Elektronensysteme darstellt. Bei der Summation des letzten Gliedes sind jedoch die Potentiale auszulassen, die den Kräften der Anionen auf die zugehörigen Elektronenschwerpunkte entsprechen würden. Als Ersatz dafür wird, wie schon angedeutet, eine quasielastische Bindung der Elektronenschwerpunkte an die entsprechenden Anionen angenommen.

Nunmehr wird ein Teilchen $r^l_{k_\varepsilon}$ betrachtet und für dieses die Bewegungsgleichung angesetzt. Die Kraft, die bei einer Verrückung in der x-Richtung auf das Teilchen ausgeübt wird, ist:

$$\Re^l_{k_{\varepsilon x}} = - \frac{\partial \Phi}{\partial u^l_{k_x}} - N \cdot m \, \omega^2_{J_x} \cdot u^l_{k_x} , \tag{9}$$

worin das zweite Glied die quasielastische Kraft bedeutet. Durch Einsetzen des Wertes für Φ ergibt sich:

$$\left\{ \begin{aligned} \Re^l_{k_{\varepsilon x}} &= - N \cdot m \cdot \omega^2_{J_x} \cdot u^l_{k_x} \\ &\quad + \sum_{k_\varepsilon} \sum_{l'} \sum_y (\varphi^{l-l'}_{kk'})_{xy} \cdot u^{l'}_{k'_y} - \sum_y u^l_{k_y} \cdot \sum_{k'_{\alpha,\beta}} \begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} . \end{aligned} \right. \tag{9'}$$

Es wird angenommen, daß der Schwingungszustand des Kristalles durch eine ebene Welle gegeben ist. Der Ansatz hierfür lautet:

$$u^l_k = \mathfrak{U}_k \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t + i \tau \left(\mathfrak{s} \, r^l_k \right)}$$

$$\tau = \frac{2\pi}{\lambda} .$$

Entwickelt man $\mathfrak{u}_k^l$ nach τ:

$$\mathfrak{u}_k^l = \mathfrak{U} \cdot e^{i\cdot\omega\cdot t}\left(1 + i\,\tau\,(\mathfrak{s}\,\mathfrak{r}_k^l) - \tfrac{1}{2}\,\tau^2\,(\mathfrak{s}\,\mathfrak{r}_k^l)^2 \cdots\right)$$

und berücksichtigt nur die von τ unabhängigen Glieder, so kann die Summation über l' ausgeführt werden. Da $\ddot{\mathfrak{u}}_k^l = -\,\omega^2 \cdot \mathfrak{u}_k^l$ ist, erhält man für die Bewegungsgleichung:

$$(10)\quad N\cdot m\cdot \mathfrak{U}_{k_x}\left(\omega^2 - \omega_{J_x}^2\right) + \sum_{k'_\varepsilon}\sum_{y}\begin{bmatrix} k_\varepsilon k'_\varepsilon \\ x\ y\end{bmatrix}\mathfrak{U}_{k'y} - \sum_{y}\mathfrak{U}_{k_y}\sum_{k'_{\alpha,\beta}}\begin{bmatrix} k_\varepsilon k'_{\alpha,\beta} \\ x\ y\end{bmatrix} = 0.$$

Diese Gleichung gilt für jeden der vier Elektronenschwerpunkte der Basis. Es gibt also im ganzen entsprechend den drei Koordinatenrichtungen zwölf derartige Gleichungen. Im Falle $k = 1$ und $k = 2$ ist nachstehend für die x-Richtung die Gleichung ausführlich geschrieben:

$$(11)\quad \begin{cases} N m\cdot \mathfrak{U}_{1x}\left(\omega^2 - \omega_{J_x}^2\right) \\ + \mathfrak{U}_{1x}\begin{bmatrix}1\varepsilon\,1\varepsilon\\ x\ x\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{1y}\begin{bmatrix}1\varepsilon\,1\varepsilon\\ x\ y\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{1z}\begin{bmatrix}1\varepsilon\,1\varepsilon\\ x\ z\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{2x}\begin{bmatrix}1\varepsilon\,2\varepsilon\\ x\ x\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{2y}\begin{bmatrix}1\varepsilon\,2\varepsilon\\ x\ y\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{2z}\begin{bmatrix}1\varepsilon\,2\varepsilon\\ x\ z\end{bmatrix} \\ + \mathfrak{U}_{3x}\begin{bmatrix}1\varepsilon\,3\varepsilon\\ x\ x\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{3y}\begin{bmatrix}1\varepsilon\,3\varepsilon\\ x\ y\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{3z}\begin{bmatrix}1\varepsilon\,3\varepsilon\\ x\ z\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{4x}\begin{bmatrix}1\varepsilon\,4\varepsilon\\ x\ x\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{4y}\begin{bmatrix}1\varepsilon\,4\varepsilon\\ x\ y\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{4z}\begin{bmatrix}1\varepsilon\,4\varepsilon\\ x\ z\end{bmatrix} \\ - \mathfrak{U}_{1x}\left\{\begin{bmatrix}1\varepsilon\,1\alpha\\ x\ x\end{bmatrix}' + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,2\alpha\\ x\ x\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,3\alpha\\ x\ x\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,4\alpha\\ x\ x\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,1\beta\\ x\ x\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,2\beta\\ x\ x\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,3\beta\\ x\ x\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,4\beta\\ x\ x\end{bmatrix}\right\} \\ - \mathfrak{U}_{1y}\left\{\begin{bmatrix}1\varepsilon\,1\alpha\\ x\ y\end{bmatrix}' + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,2\alpha\\ x\ y\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,3\alpha\\ x\ y\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,4\alpha\\ x\ y\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,1\beta\\ x\ y\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,2\beta\\ x\ y\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,3\beta\\ x\ y\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,4\beta\\ x\ y\end{bmatrix}\right\} \\ - \mathfrak{U}_{1z}\left\{\begin{bmatrix}1\varepsilon\,1\alpha\\ x\ z\end{bmatrix}' + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,2\alpha\\ x\ z\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,3\alpha\\ x\ z\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,4\alpha\\ x\ z\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,1\beta\\ x\ z\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,2\beta\\ x\ z\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,3\beta\\ x\ z\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\varepsilon\,4\beta\\ x\ z\end{bmatrix}\right\} \end{cases}$$

$$(12)\quad \begin{cases} N m\,\mathfrak{U}_{2x}\left(\omega^2 - \omega_{J_x}^2\right) \\ + \mathfrak{U}_{1x}\begin{bmatrix}2\varepsilon\,1\varepsilon\\ x\ x\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{1y}\begin{bmatrix}2\varepsilon\,1\varepsilon\\ x\ y\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{1z}\begin{bmatrix}2\varepsilon\,1\varepsilon\\ x\ z\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{2x}\begin{bmatrix}2\varepsilon\,2\varepsilon\\ x\ x\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{2y}\begin{bmatrix}2\varepsilon\,2\varepsilon\\ x\ y\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{2z}\begin{bmatrix}2\varepsilon\,2\varepsilon\\ x\ z\end{bmatrix} \\ + \mathfrak{U}_{3x}\begin{bmatrix}2\varepsilon\,3\varepsilon\\ x\ x\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{3y}\begin{bmatrix}2\varepsilon\,3\varepsilon\\ x\ y\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{3z}\begin{bmatrix}2\varepsilon\,3\varepsilon\\ x\ z\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{4x}\begin{bmatrix}2\varepsilon\,4\varepsilon\\ x\ x\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{4y}\begin{bmatrix}2\varepsilon\,4\varepsilon\\ x\ y\end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{4z}\begin{bmatrix}2\varepsilon\,4\varepsilon\\ x\ z\end{bmatrix} \\ - \mathfrak{U}_{2x}\left\{\begin{bmatrix}2\varepsilon\,1\alpha\\ x\ x\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,2\alpha\\ x\ x\end{bmatrix}' + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,3\alpha\\ x\ x\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,4\alpha\\ x\ x\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,1\beta\\ x\ x\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,2\beta\\ x\ x\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,3\beta\\ x\ x\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,4\beta\\ x\ x\end{bmatrix}\right\} \\ - \mathfrak{U}_{2y}\left\{\begin{bmatrix}2\varepsilon\,1\alpha\\ x\ y\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,2\alpha\\ x\ y\end{bmatrix}' + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,3\alpha\\ x\ y\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,4\alpha\\ x\ y\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,1\beta\\ x\ y\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,2\beta\\ x\ y\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,3\beta\\ x\ y\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,4\beta\\ x\ y\end{bmatrix}\right\} \\ - \mathfrak{U}_{2z}\left\{\begin{bmatrix}2\varepsilon\,1\alpha\\ x\ z\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,2\alpha\\ x\ z\end{bmatrix}' + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,3\alpha\\ x\ z\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,4\alpha\\ x\ z\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,1\beta\\ x\ z\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,2\beta\\ x\ z\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,3\beta\\ x\ z\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}2\varepsilon\,4\beta\\ x\ z\end{bmatrix}\right\} \end{cases}$$

Hierin bedeutet jede eckige Klammer eine unendliche Reihe. Mit Hilfe der Relationen in Tabelle VII erkennt man, daß der Wert des Koeffizienten von $-\mathfrak{U}_{1x}$ in (11) gleich dem Wert desjenigen von $-\mathfrak{U}_{2x}$ in (12) ist. Zur Abkürzung wird gesetzt:

VIII.	$\mathfrak{U}_{1x}$	$\mathfrak{U}_{1y}$	$\mathfrak{U}_{1z}$	$\mathfrak{U}_{2x}$	$\mathfrak{U}_{2y}$	$\mathfrak{U}_{2z}$
1	$W+A^{\varepsilon}_{xx}-(a\cdot H_{xx}+b\cdot\mathfrak{H}_{xx})$	0	0	B^{ε}_{xx}	0	0
2	0	$W+A^{\varepsilon}_{yy}-(a\cdot H_{yy}+b\cdot\mathfrak{H}_{yy})$	0	0	B^{ε}_{yy}	0
3	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{zz}-(a\cdot H_{zz}+b\cdot\mathfrak{H}_{zz})$	0	0	B^{ε}_{zz}
4	B^{ε}_{xx}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{xx}-(a\cdot H_{xx}+b\cdot\mathfrak{H}_{xx})$	0	0
5	0	B^{ε}_{yy}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{yy}-(a\cdot H_{yy}+b\cdot\mathfrak{H}_{yy})$	0
6	0	0	B^{ε}_{zz}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{zz}-(a\cdot H_{zz}+b\cdot\mathfrak{H}_{zz}$
7	C^{ε}_{xx}	0	0	D^{ε}_{xx}	0	0
8	0	C^{ε}_{yy}	0	0	D^{ε}_{yy}	0
9	0	0	C^{ε}_{zz}	0	0	D^{ε}_{zz}
10	D^{ε}_{xx}	0	0	C^{ε}_{xx}	0	0
11	0	D_{yy}	0	0	C^{ε}_{yy}	0
12	0	0	D^{ε}_{zz}	0	0	C^{ε}_{zz}

IX.	$\mathfrak{U}_{1x}+\mathfrak{U}_{3x}$	$\mathfrak{U}_{2x}+\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}+\mathfrak{U}_{3y}$	$\mathfrak{U}_{2y}+\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}+\mathfrak{U}_{3z}$	$\mathfrak{U}_{2z}+\mathfrak{U}_{4z}$
1+7	$\bar{A}_{xx}+C^{\varepsilon}_{xx}$	$B^{\varepsilon}_{xx}+D^{\varepsilon}_{xx}$	0	0	0	0
4+10	$B^{\varepsilon}_{xx}+D^{\varepsilon}_{xx}$	$\bar{A}_{xx}+C^{\varepsilon}_{xx}$	0	0	0	0
2+8	0	0	$\bar{A}_{yy}+C^{\varepsilon}_{yy}$	$B^{\varepsilon}_{yy}+D^{\varepsilon}_{yy}$	0	0
5+11	0	0	$B^{\varepsilon}_{yy}+D_{yy}$	$\bar{A}_{yy}+C^{\varepsilon}_{yy}$	0	0
3+9	0	0	0	0	$\bar{A}_{zz}+C^{\varepsilon}_{zz}$	$B^{\varepsilon}_{zz}+D^{\varepsilon}_{zz}$
6+12	0	0	0	0	$B^{\varepsilon}_{zz}+D^{\varepsilon}_{zz}$	$\bar{A}_{zz}+D^{\varepsilon}_{zz}$
1−7	0	0	0	0	0	0
4−10	0	0	0	0	0	0
2−8	0	0	0	0	0	0
5−11	0	0	0	0	0	0
3−9	0	0	0	0	0	0
6−12	0	0	0	0	0	0

X.	$\mathfrak{U}_{1x}\mathfrak{U}_{2x}\mathfrak{U}_{3x}\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}\mathfrak{U}_{2y}\mathfrak{U}_{3y}\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}\mathfrak{U}_{2z}\mathfrak{U}_{3z}\mathfrak{U}_{4z}$	$\mathfrak{U}_{1x}\mathfrak{U}_{3x}\mathfrak{U}_{2x}\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}\mathfrak{U}_{3y}\mathfrak{U}_{2y}\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}\mathfrak{U}_{3z}\mathfrak{U}_{2z}\mathfrak{U}_{4z}$
1+7+4+10	$\bar{A}_{xx}+B^{\varepsilon}_{xx}+C^{\varepsilon}_{xx}+D^{\varepsilon}_{xx}$	0	0	0	0	0
2+8+5+11	0	$\bar{A}_{yy}+B^{\varepsilon}_{yy}+C^{\varepsilon}_{yy}+D^{\varepsilon}_{yy}$	0	0	0	0
3+9+6+12	0	0	$\bar{A}_{zz}+B^{\varepsilon}_{zz}+C_{zz}+D^{\varepsilon}_{zz}$	0	0	0
1−7+4−10	0	0	0	$\bar{A}_{xx}+B^{\varepsilon}_{xx}-C^{\varepsilon}_{xx}-D^{\varepsilon}_{xx}$	0	0
2−8+5−11	0	0	0	0	$\bar{A}_{yy}+B^{\varepsilon}_{yy}-C^{\varepsilon}_{yy}-D^{\varepsilon}_{yy}$	0
3−9+6−12	0	0	0	0	0	$\bar{A}_{zz}+B^{\varepsilon}_{zz}-C^{\varepsilon}_{zz}-D^{\varepsilon}_{zz}$
1+7−4−10	0	0	0	0	0	0
2+8−5−11	0	0	0	0	0	0
3+9−6−12	0	0	0	0	0	0
1−7−4+10	0	0	0	0	0	0
2−8−5+11	0	0	0	0	0	0
3−9−6+12	0	0	0	0	0	0

$\mathfrak{U}_{3x}$	$\mathfrak{U}_{3y}$	$\mathfrak{U}_{3z}$	$\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{4z}$
C^{ε}_{xx}	0	0	D^{ε}_{xx}	0	0
0	C^{ε}_{yy}	0	0	D^{ε}_{yy}	0
0	0	C^{ε}_{zz}	0	0	D^{ε}_{zz}
D^{ε}_{xx}	0	0	C^{ε}_{xx}	0	0
0	D^{ε}_{yy}	0	0	C^{ε}_{yy}	0
0	0	D^{ε}_{zz}	0	0	C^{ε}_{zz}
$W+A^{\varepsilon}_{xx}-(a\cdot H_{xx}+b\cdot\mathfrak{F}_{xx})$	0	0	B^{ε}_{xx}	0	0
0	$W+A^{\varepsilon}_{yy}-(a\cdot H_{yy}+b\cdot\mathfrak{F}_{yy})$	0	0	B^{ε}_{yy}	0
0	0	$W+A^{\varepsilon}_{zz}-(a\cdot H_{zz}+b\cdot\mathfrak{F}_{zz})$	0	0	B^{ε}_{zz}
B^{ε}_{xx}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{xx}-(a\cdot H_{xx}+b\cdot\mathfrak{F}_{xx})$	0	0
0	B^{ε}_{yy}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{yy}-(a\cdot H_{yy}+b\cdot\mathfrak{F}_{yy})$	0
0	0	B^{ε}_{zz}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{zz}-(a\cdot H_{zz}+b\cdot\mathfrak{F}_{zz})$

$\mathfrak{U}_{1x}-\mathfrak{U}_{3x}$	$\mathfrak{U}_{2x}-\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}-\mathfrak{U}_{3y}$	$\mathfrak{U}_{2y}-\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}-\mathfrak{U}_{3z}$	$\mathfrak{U}_{2z}-\mathfrak{U}_{4z}$
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
$\bar{A}_{xx}-C^{\varepsilon}_{xx}$	$B^{\varepsilon}_{xx}-D^{\varepsilon}_{xx}$	0	0	0	0
$B^{\varepsilon}_{xx}-D^{\varepsilon}_{xx}$	$\bar{A}_{xx}-C^{\varepsilon}_{xx}$	0	0	0	0
0	0	$\bar{A}_{yy}-C^{\varepsilon}_{yy}$	$B^{\varepsilon}_{yy}-D_{yy}$	0	0
0	0	$B^{\varepsilon}_{yy}-D^{\varepsilon}_{yy}$	$\bar{A}_{yy}-C^{\varepsilon}_{yy}$	0	0
0	0	0	0	$\bar{A}_{zz}-C^{\varepsilon}_{zz}$	$B^{\varepsilon}_{zz}-D^{\varepsilon}_{zz}$
0	0	0	0	$B^{\varepsilon}_{zz}-D^{\varepsilon}_{zz}$	$\bar{A}_{zz}-C^{\varepsilon}_{zz}$

$\mathfrak{U}_{1x}^{+}\mathfrak{U}_{3x}^{-}\mathfrak{U}_{2x}^{-}\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}^{+}\mathfrak{U}_{3y}^{-}\mathfrak{U}_{2y}^{-}\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}^{+}\mathfrak{U}_{3z}^{-}\mathfrak{U}_{2z}^{-}\mathfrak{U}_{4z}$	$\mathfrak{U}_{1x}^{-}\mathfrak{U}_{3x}^{-}\mathfrak{U}_{2x}^{+}\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}^{-}\mathfrak{U}_{3y}^{-}\mathfrak{U}_{2y}^{+}\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}^{-}\mathfrak{U}_{3z}^{-}\mathfrak{U}_{2z}^{+}\mathfrak{U}_{4z}$
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
$\bar{A}_{xx}+C^{\varepsilon}_{xx}-B^{\varepsilon}_{xx}-D^{\varepsilon}_{xx}$	0	0	0	0	0
0	$\bar{A}_{yy}+C^{\varepsilon}_{yy}-B^{\varepsilon}_{yy}-D^{\varepsilon}_{yy}$	0	0	0	0
0	0	$\bar{A}_{zz}+C^{\varepsilon}_{zz}-B^{\varepsilon}_{zz}-D^{\varepsilon}_{zz}$	0	0	0
0	0	0	$\bar{A}_{xx}+D^{\varepsilon}_{xx}-B^{\varepsilon}_{xx}-C^{\varepsilon}_{xx}$	0	0
0	0	0	0	$\bar{A}_{yy}+D^{\varepsilon}_{yy}-B^{\varepsilon}_{yy}-C^{\varepsilon}_{yy}$	0
0	0	0	0	0	$\bar{A}_{zz}+D^{\varepsilon}_{zz}-B^{\varepsilon}_{zz}-C^{\varepsilon}_{zz}$

$$\begin{bmatrix} 1\,\varepsilon\,1\,\alpha \\ x\quad x \end{bmatrix}'+\begin{bmatrix} 1\,\varepsilon\,2\,\alpha \\ x\quad x \end{bmatrix}+\begin{bmatrix} 1\,\varepsilon\,3\,\alpha \\ x\quad x \end{bmatrix}+\begin{bmatrix} 1\,\varepsilon\,4\,\alpha \\ x\quad x \end{bmatrix}=-\frac{4\pi e^2 N(N-2)}{\Delta}H_{xx}$$

$$=-\frac{4\pi e^2 N(N-2)}{\Delta}(A'^{\alpha}_{xx}+B^{\alpha}_{xx}+C^{\alpha}_{xx}+D^{\alpha}_{xx})$$

$$\begin{bmatrix} 1\,\varepsilon\,1\,\beta \\ x\quad x \end{bmatrix}+\begin{bmatrix} 1\,\varepsilon\,2\,\beta \\ x\quad x \end{bmatrix}+\begin{bmatrix} 1\,\varepsilon\,3\,\beta \\ x\quad x \end{bmatrix}+\begin{bmatrix} 1\,\varepsilon\,4\,\beta \\ x\quad x \end{bmatrix}=-\frac{8\pi e^2 N}{\Delta}\mathfrak{H}_{xx}$$

$$=-\frac{8\pi e^2 N}{\Delta}(A^{\beta}_{xx}+B^{\beta}_{xx}+C^{\beta}_{xx}+D^{\beta}_{xx}).$$

Entsprechendes gilt für die übrigen Ableitungen. Die eckigen Klammern, die die gemischten Ableitungen enthalten, sind Null.

Die Bewegungsgleichung (10) wird nun durch $\frac{4\pi e^2 \cdot N^2}{\Delta}$ dividiert. Dadurch werden die Klammerausdrücke, die nur ε enthalten, dimensionslos. Die übrigen behalten einen Ladungsfaktor und zwar sind die α-Potentiale mit $a=-\left(1-\frac{2}{N}\right)$, die β-Potentiale mit $b=-\frac{2}{N}$ zu multiplizieren. Schreibt man die von den Dimensionen befreiten Klammerausdrücke in der Form $\left\langle \begin{matrix} k\,k' \\ x\,y \end{matrix} \right\rangle$, so hat die Bewegungsgleichung jetzt die Gestalt:

$$(13)\quad \begin{cases} W\cdot \mathfrak{U}_{k_x}+\sum\limits_{k'_\varepsilon}\sum\limits_{y}\left\langle \begin{matrix} k_\varepsilon k'_\varepsilon \\ x\,y \end{matrix} \right\rangle \cdot \mathfrak{U}_{k'y} \\ \qquad -\sum\limits_{y}\mathfrak{U}_{k_y}\left\{a\cdot\sum\limits_{k'_\alpha}\left\langle \begin{matrix} k_\varepsilon k'_\alpha \\ x\,y \end{matrix} \right\rangle + b\cdot\sum\limits_{k'_\beta}\left\langle \begin{matrix} k_\varepsilon k'_\beta \\ x\,y \end{matrix} \right\rangle\right\}=0. \end{cases}$$

Es sind folgende Bezeichnungen eingeführt:

$$\omega^2\cdot\frac{m\cdot\Delta}{4\pi\cdot N\cdot e^2}=\Omega,\qquad \omega_J^2\cdot\frac{m\cdot\Delta}{4\pi\cdot N\cdot e^2}=\Omega_J$$

$$\Omega-\Omega_J=W.$$

Nunmehr ergibt sich unter Berücksichtigung von Tabelle VII aus dem Gleichungssystem (13) das Koeffizientenschema VIII.

Setzt man:

$$W+A^{\varepsilon}_{xx}-(aH_{xx}+b\mathfrak{H}_{xx})=\bar{A}_{xx}$$
$$W+A^{\varepsilon}_{yy}-(aH_{yy}+b\mathfrak{H}_{yy})=\bar{A}_{yy}$$
$$W+A^{\varepsilon}_{zz}-(aH_{zz}+b\mathfrak{H}_{zz})=\bar{A}_{zz},$$

so erhält man bei Ausführung der durch die Bezifferung gekennzeichneten Operationen über das Schema IX das Schema X, das nur noch aus linearen Gleichungen besteht.

7. Berechnung der Eigenschwingungen.

In Gleichung (13) treten als Unbekannte auf die Differenz $W = \Omega - \Omega_J$ und die Zahl N, die in a und b enthalten ist. N läßt sich leicht unter Zuhilfenahme der empirischen Dispersionskurve berechnen. Für W liefert die Gleichung (13) zwölf Wurzeln. Von diesen lassen sich jedoch neun von vornherein als uninteressant ausschließen. Setzt man z. B. den aus

$$\bar{A}_{xx} + B^{\varepsilon}_{xx} + C^{\varepsilon}_{xx} + D^{\varepsilon}_{xx} = 0$$

berechneten Wert von W in (X) ein, so ist:

$$\mathfrak{U}_{1x} + \mathfrak{U}_{2x} + \mathfrak{U}_{3x} + \mathfrak{U}_{4x} \neq 0,$$

während andererseits

$$\begin{aligned} \mathfrak{U}_{1x} + \mathfrak{U}_{2x} - \mathfrak{U}_{3x} - \mathfrak{U}_{4x} &= 0 \\ \mathfrak{U}_{1x} - \mathfrak{U}_{2x} + \mathfrak{U}_{3x} - \mathfrak{U}_{4x} &= 0 \\ \mathfrak{U}_{1x} - \mathfrak{U}_{2x} - \mathfrak{U}_{3x} + \mathfrak{U}_{4x} &= 0. \end{aligned}$$

Durch Division mit $\mathfrak{U}_{1x}$ folgt, wenn man für $\frac{\mathfrak{U}_{2x}}{\mathfrak{U}_{1x}} = \xi_2$, $\frac{\mathfrak{U}_{3x}}{\mathfrak{U}_{1x}} = \xi_3$ usw. substituiert:

$$\begin{aligned} 1 &= -\xi_2 + \xi_3 + \xi_4 \\ 1 &= \xi_2 - \xi_3 + \xi_4 \\ 1 &= \xi_2 + \xi_3 - \xi_4 \\ 2 &= 2\xi_2 = 2\frac{\mathfrak{U}_{2x}}{\mathfrak{U}_{1x}} \\ 2 &= 2\xi_3 = 2\frac{\mathfrak{U}_{3x}}{\mathfrak{U}_{1x}} \\ 2 &= 2\xi_4 = 2\frac{\mathfrak{U}_{4x}}{\mathfrak{U}_{1x}} \end{aligned}$$

$$(14)\quad \begin{cases} \mathfrak{U}_{1x} = \mathfrak{U}_{2x} = \mathfrak{U}_{3x} = \mathfrak{U}_{4x}. \\ \text{Ebenso ist:} \\ \mathfrak{U}_{1y} = \mathfrak{U}_{2y} = \mathfrak{U}_{3y} = \mathfrak{U}_{4y} \\ \mathfrak{U}_{1z} = \mathfrak{U}_{2z} = \mathfrak{U}_{3z} = \mathfrak{U}_{4z}. \end{cases}$$

Setzt man dagegen in (X) einen Wert für W ein, der aus einem Koeffizienten stammt, für den die Summe der $\mathfrak{U}$ nicht rein additiv gebildet ist, so muß sein:

$$(15)\quad \begin{cases} \mathfrak{U}_{1x} + \mathfrak{U}_{2x} + \mathfrak{U}_{3x} + \mathfrak{U}_{4x} = 0 \\ \mathfrak{U}_{1y} + \mathfrak{U}_{2y} + \mathfrak{U}_{3y} + \mathfrak{U}_{4y} = 0 \\ \mathfrak{U}_{1z} + \mathfrak{U}_{2z} + \mathfrak{U}_{3z} + \mathfrak{U}_{4z} = 0. \end{cases}$$

Dies bedeutet aber im Verein mit (14), daß die entsprechende Eigenschwingung kein elektrisches Moment besitzt, also für die Doppelbrechung nicht in Betracht kommt.

Es bleiben somit für W die drei Gleichungen übrig:

$$(16)\quad \begin{cases} \bar{A}_{xx} + B^{\varepsilon}_{xx} + C^{\varepsilon}_{xx} + D^{\varepsilon}_{xx} = 0 \\ \bar{A}_{yy} + B^{\varepsilon}_{yy} + C^{\varepsilon}_{yy} + D^{\varepsilon}_{yy} = 0 \\ \bar{A}_{zz} + B^{\varepsilon}_{zz} + C^{\varepsilon}_{zz} + D^{\varepsilon}_{zz} = 0. \end{cases}$$

Die Lösungen für die Unbekannten $\mathfrak{U}$ sind die Eigenvektoren a_{k_j} des Gitters. Aus dem System (X) homogener Gleichungen sind die $\mathfrak{U}$ bis auf einen konstanten Faktor, der für sämtliche $\mathfrak{U}$ derselbe ist, bekannt. Dieser Faktor wird so definiert, daß $N \cdot m \sum_k a^2_{k_j} = 1$ (Enc. Gl. 112). Nimmt man dann noch die Bedingungen (14) hinzu, so kann man das System der normierten Eigenschwingungen aufstellen. Die Orthogonalitätsbedingung $N \cdot m \sum_k a_{k_j} \cdot a_{k_{j'}} = 0$ ist von selbst erfüllt.

$$a_{k_{j_x}} \cdot \sqrt{N \cdot m}.$$

(17)

		W_1	W_2	W_3
1	x	$\frac{1}{2}$	0	0
	y	0	$\frac{1}{2}$	0
	z	0	0	$\frac{1}{2}$
2	x	$\frac{1}{2}$	0	0
	y	0	$\frac{1}{2}$	0
	z	0	0	$\frac{1}{2}$
3	x	$\frac{1}{2}$	0	0
	y	0	$\frac{1}{2}$	0
	z	0	0	$\frac{1}{2}$
4	x	$\frac{1}{2}$	0	0
	y	0	$\frac{1}{2}$	0
	z	0	0	$\frac{1}{2}$

Hieraus lassen sich die zugehörigen Eigenmomente berechnen. Es ist (Enc. Gl. 173):

$$L_j = \frac{N \cdot e}{A} \sum_k a_{k_j}.$$

Eingesetzt:

$$L_1 = \frac{e \cdot \sqrt{N}}{\sqrt{m} \cdot A} \cdot 2\,\mathfrak{i}_1; \quad L_2 = \frac{e \cdot \sqrt{N}}{\sqrt{m} \cdot A} \cdot 2\,\mathfrak{i}_2; \quad L_3 = \frac{e \cdot \sqrt{N}}{\sqrt{m} \cdot A} \cdot 2\,\mathfrak{i}_3$$

wobei $\mathfrak{i}_1$, $_2\mathfrak{i}$, $\mathfrak{i}_3$ Einheitsvektoren sind.

Für den Brechungsindex gilt (Enc. Gl. 177):

$$(18)\quad n^2 - 1 = 4\pi A \sum_j \frac{L^2_{jx}}{\omega_j^2 - \omega^2}$$

worin ω_j die zu einem bestimmten Eigenvektor a_{k_j} gehörige Eigenfrequenz des Kristalles, ω die einfallende Frequenz ist.

Durch Einsetzen der Werte für L_j erhält man aus (18):

$$n_x^2 - 1 = \frac{4\pi \cdot \Delta}{\omega_{1x}^2 - \omega^2} \cdot L_1^2$$

$$n_y^2 - 1 = \frac{4\pi \cdot \Delta}{\omega_{2y}^2 - \omega^2} \cdot L_2^2$$

$$n_z^2 - 1 = \frac{4\pi \cdot \Delta}{\omega_{3z}^2 - \omega^2} \cdot L_3^2.$$

Oder, da

$$W_j = \Omega_j - \Omega_J = \frac{m \cdot \Delta}{4\pi \cdot N \cdot e^2} (\omega_j^2 - \omega_3^2):$$

$$n_x^2 - 1 = \frac{4\pi \cdot \Delta}{\frac{4\pi \cdot N \cdot e^2}{m \cdot \Delta}\left(W_x + \Omega_{J_x} - \frac{N \cdot \Omega}{N}\right)} \cdot \frac{4e^2 \cdot N}{m \cdot \Delta^2}.$$

(19)
$$\begin{cases} n_x^2 - 1 = \dfrac{4}{W_x + \Omega_{J_x} - \dfrac{N \cdot \Omega}{N}} \\ n_y^2 - 1 = \dfrac{4}{W_y + \Omega_{J_y} - \dfrac{N \cdot \Omega}{N}} \\ n_z^2 - 1 = \dfrac{4}{W_z + \Omega_{J_z} - \dfrac{N \cdot \Omega}{N}} \end{cases}$$

$N \cdot \Omega$ ist definiert durch:

(20)
$$N \cdot \Omega = \frac{m \cdot \Delta}{4\pi \cdot e^2} \cdot \omega^2, \quad \omega = \frac{2\pi \cdot c}{\lambda}.$$

Für N folgt durch Elimination von Ω_J:

(21)
$$\frac{1}{N} = 4\left(\frac{1}{n_x^2 - 1} - \frac{1}{n'^2_x - 1}\right) \frac{1}{N \cdot \Omega' - N \cdot \Omega}.$$

II. Numerische Rechnung.

1. Berechnung der Klammersymbole.

Die Berechnung der Gitterpotentiale ist von Ewald[1]) auf zwei Arten durchgeführt. Das eine Mal werden die Wirkungen der Punkte einfacher Gitter auf den Aufpunkt berechnet und dann addiert, das andere Mal wird das Potential als eine dreifach-periodische Funktion des Ortes entwickelt. Beide Reihen konvergieren schlecht. Man kann aber diese Schwierigkeit umgehen, wenn man das Gesamtpotential an einer Stelle ε unterteilt und dann die Teilpotentiale getrennt nach den verschiedenen

1) P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **49**, 1—38, 117—143 (1916); **64**, 253 (1921).

Methoden berechnet. Durch geeignete Wahl von ε läßt es sich erreichen, daß beide Reihen gut konvergieren. Es ist:

$$\begin{bmatrix} k\,k' \\ x\;\;y \end{bmatrix} = \sum_l (\varphi^l_{kk'})_{xy} = e_x \cdot e_{k'} \left(\frac{\partial^2 P_{kk'}(\mathfrak{r})}{\partial x\, \partial y} \right)$$

$$P = P_1 + P_2.$$

Ferner nach (Enc. Gl. 427):

$$P_1 = \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l \frac{e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2} \mathfrak{q}^{l\,2} + i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r})}}{|\mathfrak{q}^l|^2}$$

$$P_2 = \sum_l \frac{G(\varepsilon|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|)}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|} - \frac{\pi}{\Delta \varepsilon^2}.$$

Hierin bedeutet:

$$\mathfrak{q}^l = 2\pi \left(\frac{l_1}{a} + \frac{l_2}{b} + \frac{l_3}{c} \right).$$

l_1, l_2, l_3 durchlaufen unabhängig voneinander sämtliche ganzen Zahlen von $-\infty$ bis $+\infty$. a, b, c sind die Längeneinheiten auf den entsprechenden Achsen. Aus praktischen Gründen wird ein Summationsvektor $L = \frac{1}{2\pi} \cdot \mathfrak{q}$ eingeführt, der alle Punkte des Raumes außer (0 0 0) bezeichnen kann.

$$L = L_x + L_y + L_z$$

$$\mathfrak{q}^l = 2\pi (L_x + L_y + L_z).$$

Weiterhin ist:

$$\mathfrak{r}_k = x \cdot a + y \cdot b + z \cdot c = X + Y + Z$$

$$(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}) = 2\pi (L_x \cdot X + L_y \cdot Y + L_z \cdot Z)$$

$$\mathfrak{r}^l = l_1 \cdot a + l_2 \cdot b + l_3 \cdot c$$

$$|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}| = \sqrt{(l_1 - x)^2 \cdot a^2 + (l_2 - y)^2 \cdot b^2 + (l_3 - z)^2 \cdot c^2}.$$

$$G(\varepsilon\,|\,\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}\,) = 1 - F(\varepsilon\;\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}\,) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\varepsilon|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|}^{\infty} e^{-\alpha^2} \cdot d\alpha$$

ist die Gaußsche Fehlerfunktion.

Es folgt nun:

$$\frac{\partial^2 P_1}{\partial X^2} = -\frac{4\pi}{\Delta} \sum_l \frac{L_x^2 \cdot e^{-\frac{\pi^2}{\varepsilon^2} \cdot L^2} \cdot \cos 2\pi (L\mathfrak{r})}{L^2}$$

$$\frac{\partial^2 P_1}{\partial Y^2} = -\frac{4\pi}{\Delta} \sum_l \frac{L_y^2 \cdot e^{-\frac{\pi^2}{\varepsilon^2} \cdot L^2} \cdot \cos 2\pi (L\mathfrak{r})}{L^2}$$

$$\frac{\partial^2 P_1}{\partial Z^2} = -\frac{4\pi}{\Delta} \sum_l \frac{L_z^2 \cdot e^{-\frac{\pi^2}{\varepsilon^2} \cdot L^2} \cdot \cos 2\pi (L\mathfrak{r})}{L^2}.$$

Setzt man an Stelle des Vektors $\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}$ in den Ausdruck für P_2 den Vektor ϱ, der die Komponenten haben möge: $\xi = (l - x)\cdot a$, $\eta = (l - y)\cdot b$, $\zeta = (l - z)\cdot c$, so ist:

$$P_2 = \sum_l{}' \frac{1}{\varrho}(1 - F(\varepsilon\cdot\varrho))$$

$$\frac{\partial^2 P_2}{\partial X^2} = \sum_l{}' \frac{3\xi^2 - \varrho^2}{\varrho^5}(1 - F(\varepsilon\cdot\varrho) + \varepsilon\cdot\varrho F'(\varepsilon\cdot\varrho)) - \frac{\varepsilon^2\cdot\xi^2}{\varrho^3}\cdot F''(\varepsilon\cdot\varrho)$$

$$\frac{\partial^2 P_2}{\partial Y^2} = \sum_l{}' \frac{3\eta^2 - \varrho^2}{\varrho^5}(1 - F(\varepsilon\cdot\varrho) + \varepsilon\cdot\varrho F'(\varepsilon\cdot\varrho)) - \frac{\varepsilon^2\cdot\eta^2}{\varrho^3}\cdot F''(\varepsilon\cdot\varrho)$$

$$\frac{\partial^2 P_2}{\partial Z^2} = \sum_l{}' \frac{3\zeta^2 - \varrho^2}{\varrho^5}(1 - F(\varepsilon\cdot\varrho) + \varepsilon\cdot\varrho F'(\varepsilon\cdot\varrho)) - \frac{\varepsilon^2\cdot\zeta^2}{\varrho^3}\cdot F''(\varepsilon\cdot\varrho).$$

Die Summen der mit einem Apostroph versehenen Klammersymbole dürfen das Glied, das dem Aufpunkt entsprechen würde, nicht enthalten. Es muß also bei der Summation ausgelassen bzw. in Abzug gebracht werden. Läßt man bei der zweiten Summe einen Summanden aus, so vermindert man das Gesamtpotential um den Betrag: $\frac{1 - F(\varepsilon\cdot\varrho)}{\varrho}$. Da P aber im ganzen um $\frac{1}{\varrho}$ verkleinert werden soll, ist noch $\frac{F(\varepsilon\cdot\varrho)}{\varrho}$ abzuziehen. Dies soll von P_1 geschehen. Weil nun für den auszulassenden Aufpunkt ϱ gleich Null und daher der Quotient $\frac{F(\varepsilon\cdot\varrho)}{\varrho}$ unbestimmt ist, muß ein Grenzübergang ausgeführt werden. Dieser ergibt[1]):

$$\lim_{\varrho\to 0}\frac{\partial^2}{\partial X\partial Y}\left(\frac{F(\varepsilon\cdot\varrho)}{\varrho}\right) = -\tfrac{4}{3}\frac{\varepsilon^3}{\sqrt{\pi}}.$$

Man kann somit schreiben:

$$\frac{\partial^2 P_1}{\partial X^2} = -\frac{4\pi}{\Delta}\sum_l{}' \frac{L_x^2\cdot e^{-\frac{\pi^2}{\varepsilon^2}\cdot L^2}\cdot\cos 2\pi(L\mathfrak{r})}{L^2} + \tfrac{4}{3}\frac{\varepsilon^3}{\sqrt{\pi}}\delta_{kk'}$$

$$\frac{\partial^2 P_2}{\partial X^2} = \sum_l{}' \frac{3\xi^2 - \varrho^2}{\varrho^5}(1 - F(\varepsilon\cdot\varrho) + \varepsilon\cdot\varrho\cdot F'(\varepsilon\cdot\varrho)) - \frac{\varepsilon^2\cdot\xi^2}{\varrho^3}\cdot F''(\varepsilon\cdot\varrho),$$

wo $\delta_{kk'} = 0$, wenn $k \neq k'$.

Die zweite Summe wird für $k = k'$ mit einem Apostroph versehen.

---

1) Vgl. C. Hermann, l. c. Der dort hinzugefügte Faktor δ_{xy} ($\delta_{xy} = 0$ für $x \neq y$ bedeutet, daß das Zusatzglied bei den gemischten Ableitungen fortzulassen ist. Er kann hier fehlen, da die besagten Ableitungen verschwinden.

Die mit Hilfe der angeführten Formeln berechneten Potentiale sind in Tabelle XI zusammengestellt. Zur Kontrolle ist jede Rechnung für zwei verschiedene ε-Werte, nämlich 0,3 und 0,25 durchgeführt. Außerdem ist auch die Bedingung (6) innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt.

Tabelle XI.

	$\varepsilon = 0{,}3$	$\varepsilon = 0{,}25$	Mittel
$A^{\varepsilon,\alpha}_{xx}$	+ 0,2848	+ 0,2848	+ 0,2848
$A^{\varepsilon,\alpha}_{yy}$	+ 0,0040	+ 0,0045	+ 0,0043
$A^{\varepsilon,\alpha}_{zz}$	+ 0,7098	+ 0,7100	+ 0,7099
$B^{\varepsilon,\alpha}_{xx}$	+ 1,2034	+ 1,2038	+ 1,2036
$B^{\varepsilon,\alpha}_{yy}$	− 0,7672	− 0,7679	− 0,7676
$B^{\varepsilon,\alpha}_{zz}$	+ 0,5634	+ 0,5632	+ 0,5633
$C^{\varepsilon,\alpha}_{xx}$	− 0,3899	− 0,3901	− 0,3900
$C^{\varepsilon,\alpha}_{yy}$	+ 1,6236	+ 1,6234	+ 1,6235
$C^{\varepsilon,\alpha}_{zz}$	− 0,2334	− 0,2337	− 0,2335
$D^{\varepsilon,\alpha}_{xx}$	+ 0,2773	+ 0,2776	+ 0,2775
$D^{\varepsilon,\alpha}_{yy}$	+ 0,6237	+ 0,6240	+ 0,6239
$D^{\varepsilon,\alpha}_{zz}$	+ 0,0975	+ 0,0987	+ 0,0981
A^{β}_{xx}	+ 0,3497	+ 0,3498	+ 0,3498
A^{β}_{yy}	+ 0,7498	+ 0,7501	+ 0,7500
A^{β}_{zz}	− 0,0998	− 0,1002	− 0,1000
B^{β}_{xx}	− 0,2932	− 0,2936	− 0,2934
B^{β}_{yy}	+ 1,0707	+ 1,0704	+ 1,0706
B^{β}_{zz}	+ 0,2227	+ 0,2225	+ 0,2226
C^{β}_{xx}	+ 2,7424	+ 2,7419	+ 2,7422
C^{β}_{yy}	− 1,1095	− 1,1106	− 1,1100
C^{β}_{zz}	− 0,6334	− 0,6332	− 0,6333
D^{β}_{xx}	− 1,8965	− 1,8964	− 1,8965
D^{β}_{yy}	− 2,1576	− 2,1572	− 2,1574
D^{β}_{zz}	+ 5,0531	+ 5,0538	+ 5,0534

2. Numerische Berechnung der Eigenschwingungen.

A) Berechnung der Zahl N.

Für den Brechungsindex gilt:

$$(20)\quad \begin{cases} n_x^2 - 1 = \dfrac{4}{W_X + \Omega_{J_x} - \dfrac{N \cdot \Omega}{N}} \\ n_x'^2 - 1 = \dfrac{4}{W_X + \Omega_{J_x} - \dfrac{N \cdot \Omega}{N}}. \end{cases}$$

Durch Elimination von Ω_{J_x}:

$$(21)\quad \frac{1}{N} = 4\left(\frac{1}{n_x^2 - 1} - \frac{1}{n_x'^2 - 1}\right)\frac{1}{N \cdot \Omega' - N \cdot \Omega}.$$

In Tabelle XII ist eine Übersicht über die empirischen Brechungsindizes des Baryts zusammengestellt. Spalte I enthält die Wellenlängen, Spalte II die aus diesen nach den Formeln:

$$N \cdot \Omega = \frac{m \cdot \Delta}{4\pi \cdot e^2}\omega^2 \quad \text{und} \quad \omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$$

berechneten Werte für $N \cdot \Omega$, während die folgenden Spalten die Brechungsquotienten nach den verschiedenen Kristallrichtungen bzw. deren um eine Einheit verminderten Quadrate wiedergeben. Die Zuordnung der einzelnen Indizes zu den Achsen des vorliegenden Kristallmodelles kann erst später erfolgen. Sie ist zur Bestimmung von N nicht erforderlich.

Tabelle XII.

$\lambda \cdot 10^5$	$N \cdot \Omega$	Ω	n_α	$n_\alpha^2 - 1$	n_β	$n_\beta^2 - 1$	n_γ	$n_\gamma^2 - 1$
3,969	2,379	0,1487	1,65436	1,73691	1,65301	1,73244	1,66560	1,77422
4,308	2,019	0,1262	1,64960	1,72118	1,64829	1,71686	1,66060	1,75759
4,800	1,626	0,1016	1,64429	1,70369	1,64303	1,69955	1,65541	1,74038
4,862	1,585	0,0991	1,64393	1,70251	1,64266	1,69833	1,65484	1,73850
5,086	1,449	0,0906	1,64200	1,69616	1,64075	1,69206	1,65304	1,73251
5,270	1,349	0,0843	1,64075	1,69206	1,63952	1,68803	1,65173	1,72821
5,893	1,079	0,0674	1,63745	1,68124	1,63630	1,67748	1,64797	1,71581
6,439	0,904	0,0565	1,63499	1,67319	1,63383	1,66940	1,64580	1,70866
6,563	0,870	0,0544	1,63476	1,67244	1,63362	1,66871	1,64521	1,70672
6,708	0,833	0,0521	1,63409	1,67025	1,63292	1,66643	1,64486	1,70556
6,867	0,795	0,0497	1,63370	1,66898	1,63258	1,66532	1,64415	1,70323
7,188	0,725	0,0453	1,63259	1,66535	1,63148	1,66173	1,64329	1,70040

Setzt man nun zwei einer senkrechten Spalte entstammende, möglichst verschiedenen Größen von $N \cdot \Omega$ entsprechende Werte von $n^2 - 1$ in (21) ein, so erhält man untenstehende Übersicht für N.

$N \cdot \Omega$	$N \cdot \Omega'$	Ber. Ind.	N
2,379	0,725	n_α	16,5
2,379	0,725	n_β	16,9
2,379	0,725	n_γ	16,8
2,379	0,795	n_α	16,9
2,379	0,795	n_β	17,1
2,379	0,795	n_γ	16,9

N bewegt sich also zwischen 16,5 und 17,1. Die erste Forderung, die an N zu stellen ist, ist die Ganzzahligkeit. Die Zahl 17, der sich die gefundenen Werte nähern, ist aber höchst unwahrscheinlich. Für die Optik sind lediglich die an der Peripherie des Atomes befindlichen Elektronen bestimmend. Sauerstoff sowohl wie Schwefel besitzen ursprünglich in der äußersten Schale sechs Elektronen. Das ganze Ion hat vom Barium zwei Elektronen aufgenommen, so daß mit denen des Schwefels insgesamt acht Elektronen zur Verteilung an die Sauerstoffatome zur Verfügung stehen. Nimmt von diesen jedes zwei in seinen Verband auf, so haben Schwefel und Sauerstoff Edelgaskonfiguration. Die Sauerstoffatome sind also untereinander völlig gleichberechtigt. Es ist demnach nur eine durch vier teilbare Zahl wahrscheinlich. Aus diesem Grunde wird fernerhin $N = 16$ angenommen.

B) Berechnung der Eigenschwingungen.

Die Bestimmungsgleichungen lauten:

$$\begin{aligned} A_{xx} + B^\varepsilon_{xx} + C^\varepsilon_{xx} + D^\varepsilon_{xx} &= 0 \\ A_{yy} + B^\varepsilon_{yy} + C^\varepsilon_{yy} + D^\varepsilon_{yy} &= 0 \\ A_{zz} + B^\varepsilon_{zz} + C^\varepsilon_{zz} + D^\varepsilon_{zz} &= 0 \end{aligned}$$

oder:

$$\begin{aligned} W + A^\varepsilon - a(A'^\alpha + B^\alpha + C^\alpha + D^\alpha) - b(A^\beta + B^\beta + C^\beta + D^\beta) \\ + B^\varepsilon + C^\varepsilon + D^\varepsilon = 0. \end{aligned}$$

Da nun $A^\varepsilon = -(B^\varepsilon + C^\varepsilon + D^\varepsilon)$ definiert ist (vgl. (5)), vereinfachen sich die Gleichungen zu:

$$\begin{aligned} W_x - a(A'^\alpha_{xx} + B^\alpha_{xx} + C^\alpha_{xx} + D^\alpha_{xx}) - b \cdot (A^\beta_{xx} + B^\beta_{xx} + C^\beta_{xx} + D^\beta_{xx}) &= 0 \\ W_y - a(A'^\alpha_{yy} + B^\alpha_{yy} + C^\alpha_{yy} + D^\alpha_{yy}) - b \cdot (A^\beta_{yy} + B^\beta_{yy} + C^\beta_{yy} + D^\beta_{yy}) &= 0 \\ W_z - a(A'^\alpha_{zz} + B^\alpha_{zz} + C^\alpha_{zz} + D^\alpha_{zz}) - b \cdot (A^\beta_{zz} + B^\beta_{zz} + C^\beta_{zz} + D^\beta_{zz}) &= 0. \end{aligned}$$

Die Ladungsfaktoren $a = -(1 - 2/N)$ und $b = -2/N$ werden zu

$$a = -\tfrac{7}{8} \qquad b = -\tfrac{1}{8}.$$

Durch Einsetzen der numerischen Werte für die Potentiale erhält man

$$(22)\quad \begin{cases} W_x = -1{,}317 \\ W_y = -1{,}118 \\ W_z = -1{,}563 \\ W_x - W_y = -0{,}199 \\ W_z - W_x = -0{,}246. \end{cases}$$

W_z ist durch seine Größe vor W_x und W_y ausgezeichnet. Es wird daher der z-Richtung auch der ausgezeichnete Wert für den Brechungsexponenten zugeordnet. Es ist dies n_γ; n_α und n_β werden danach so zugeteilt, daß dem größeren Netzebenenabstand der kleinere Brechungsindex entspricht. Es fällt somit n_α in die x-, n_β in die y-Richtung. Die Eigenfrequenzen des SO_4-Ions berechnen sich dann aus (19) mit Hilfe von (XII) zu:

$$\Omega_{J_x} = 3{,}76(9)$$
$$\Omega_{J_y} = 3{,}57(6)$$
$$\Omega_{J_z} = 3{,}96(7).$$

Ferner ergibt sich, da

$$\Omega_J = \frac{m \cdot J}{4\pi N \cdot e^2} \cdot \omega_J^2$$

ist:

$$(23)\quad \begin{cases} \omega_{J_x}^2 = 57{,}1 \cdot 10^{31} \\ \omega_{J_y}^2 = 54{,}2 \cdot 10^{31} \\ \omega_{J_z}^2 = 60{,}1 \cdot 10^{31} \\ \omega_{J_z}^2 - \omega_{J_x}^2 = 3{,}0 \cdot 10^{31} \\ \omega_{J_z}^2 - \omega_{J_y}^2 = 5{,}9 \cdot 10^{31}. \end{cases}$$

Die Berechnung der Eigenschwingungen des SO_4-Ions.

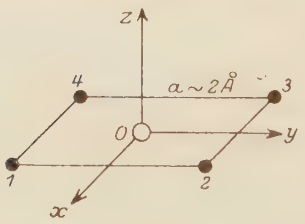
Im vorhergehenden ist berechnet worden, wie groß die Eigenfrequenz des SO_4-Ions sein muß, damit die angenommene Gitterstruktur A_1 im Einklang mit den wohlbekannten optischen Daten des Baryts steht. Die Eigenfrequenz ist aber bedingt durch zwei allerdings voneinander nicht ganz unabhängige Faktoren. Der erste stellt die Einwirkung des unendlichen Gitters, der zweite die Vorgänge und Bindungen innerhalb des Ions selbst dar. Jedoch wird der Aufbau des Ions in erster Linie für dessen Frequenzen verantwortlich sein. Denkt man sich daher ein Ion unter Beibehaltung seiner Gestalt aus dem Kristall herausgeschnitten, so

wird man zwar nicht erwarten können, daß dieser, den Einwirkungen des unendlichen Gitters entzogene Komplex, dieselben absoluten Schwingungsgrößen zeigt wie vorher, aber die Differenzen der Eigenschwingungen in den verschiedenen Richtungen müssen eine gewisse Übereinstimmung bezüglich der Größenordnung aufweisen. Durch die gesonderte Berechnung der Eigenschaften eines solchen Innenmodelles ist also ein Weg zur Nachprüfung gegeben, ob die röntgenographisch gefundene Gitterstruktur optisch möglich ist. Im Falle der Anordnung A_1 ist das SO_4-Ion ein Rechteck mit nahezu gleichen Seiten in der xy-Ebene. Im folgenden sollen die Eigenfrequenzen für ein derartiges Modell unter der vereinfachenden Annahme eines Quadrates durchgeführt werden. Die Rechnung selbst ist ganz analog der vorigen. Es wird auch hier wieder angenommen, daß nur die O-Atome schwingungsfähige Elektronen besitzen und zwar $N/4$, wenn auf das ganze Ion N entfallen. Man denke sie sich zu einem einzigen Elektron mit der Ladung $N/4$ vereinigt und für die Sauerstoffatome lineare Oszillatoren gesetzt, die einer isotropen Bindung gehorchen. In der Bewegungsgleichung tritt dann die Differenz $W = \Omega_3 - \Omega_0$ auf, worin Ω_0, die Eigenschwingung der Sauerstoffatome, in bezug auf die verschiedenen Koordinatenrichtungen konstant ist. Die Differenzen der W liefern mithin direkt die benötigten Differenzen der Eigenschwingungen des SO_4-Ions. Man erhält hier, da ja ein quadratisches Modell zugrunde gelegt ist, nur zwei verschiedene Eigenfrequenzen, nämlich eine in der Ebene des Quadrates und eine senkrecht dazu. Die Differenz aus diesen beiden müßte dem Mittelwert der geforderten Differenzen nahekommen.

1. Ladungen, Koordinaten und Abstände.

Im Mittelpunkt des Quadrates denke man sich den Anfang eines rechtwinkligen Koordinatensystems. Die Ecken seien mit den vier Sauerstoffatomen, die Mitte mit dem Schwefelatom besetzt (s. Fig. 4).

Fig. 4.



Die Atomkerne mögen unbeweglich sein. Für die Ladungen folgt:

Tabelle XIII.

Kation	Anionrumpf	Elektronenschwerpunkt
$+6e$	$+(N/4-2)e$	$-N/4\,e$

Wählt man die Seitenlänge des Quadrates zur Längeneinheit, so ergibt sich für die Koordinaten und Abstände:

Tabelle XIV.

Komponenten des Ortsvektors.

k	x	y	z
0	0	0	0
1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0
2	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	0
3	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	0
4	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0

Tabelle XV.

Abstände der Gitterpartikeln.

$k =$		1	2	3	4
$k' = 0$	x	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
	y	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
1	x	0	0	−1	−1
	y	0	+1	+1	0
2	x	0	0	−1	−1
	y	−1	0	0	−1
3	x	+1	+1	0	0
	y	−1	0	0	−1
4	x	+1	+1	0	0
	y	0	+1	+1	0

2. Potentiale.

Für die Potentiale bestehen folgende Beziehungen:

Tabelle XVI.

$$\varphi_{0\beta 1\varepsilon} = \varphi_{1\varepsilon 0\beta} = \varphi_{0\beta 2\varepsilon} = \varphi_{2\varepsilon 0\beta} = \varphi_{0\beta 3\varepsilon} = \varphi_{3\varepsilon 0\beta} = \varphi_{0\beta 4\varepsilon} = \varphi_{4\varepsilon 0\beta}$$

$$\varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon} = \varphi_{2\varepsilon 2\varepsilon} = \varphi_{3\varepsilon 3\varepsilon} = \varphi_{4\varepsilon 4\varepsilon}$$

$$\varphi_{1\varepsilon 2\varepsilon} = \varphi_{2\varepsilon 1\varepsilon} = \varphi_{3\varepsilon 4\varepsilon} = \varphi_{4\varepsilon 3\varepsilon}$$

$$\varphi_{1\varepsilon 3\varepsilon} = \varphi_{3\varepsilon 1\varepsilon} = \varphi_{2\varepsilon 4\varepsilon} = \varphi_{4\varepsilon 2\varepsilon}$$

$$\varphi_{1\varepsilon 4\varepsilon} = \varphi_{4\varepsilon 1\varepsilon} = \varphi_{2\varepsilon 3\varepsilon} = \varphi_{3\varepsilon 2\varepsilon}.$$

Die zweiten Ableitungen der Potentiale berechnen sich zu:

$$\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}}{\partial x^2} = e_k \cdot e_{k'} \frac{3(x_{k'} - x_k)^2 - r_{kk'}^2}{r_{kk'}^5}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}}{\partial y^2} = e_k \cdot e_{k'} \frac{3(y_{k'} - y_k)^2 - r_{kk'}^2}{r_{kk'}^5}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}}{\partial z^2} = e_k \cdot e_{k'} \frac{3(z_{k'} - z_k)^2 - r_{kk'}^2}{r_{kk'}^5}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}}{\partial x \partial y} = e_k \cdot e_{k'} \frac{3(x_{k'} - x_k)(y_{k'} - y_k)}{r_{kk'}^5}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 \varphi_{kk'}}{\partial y \partial z} = 0.$$

Führt man $\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}}{\partial x \partial y} = \begin{bmatrix} k & k' \\ x & y \end{bmatrix}$ ein, so ergibt sich leicht die folgende Tabelle:

Tabelle XVII.

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 1\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 2\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 3\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 4\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \frac{e^2 \cdot N^2}{16 \cdot r^3} \cdot A_{xx}^{\varepsilon}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 2\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 1\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 4\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 3\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \frac{e^2 \cdot N^2}{16 \cdot r^3} \cdot B_{xx}^{\varepsilon}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 3\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 1\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 4\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 2\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \frac{e^2 \cdot N^2}{16 \cdot r^3} \cdot C_{xx}^{\varepsilon}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 4\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 1\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 3\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 2\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} = \frac{e^2 \cdot N^2}{16 \cdot r^3} \cdot D_{xx}^{\varepsilon}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 1\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 2\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 3\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 4\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \frac{e^2}{r^3}(N/2 - N^2/16) \cdot A_{xx}^{\varepsilon}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 2\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 1\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 4\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 3\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \frac{e^2}{r^3}(N/2 - N^2/16) \cdot B_{xx}^{\varepsilon}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 3\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 1\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 4\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 2\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \frac{e^2}{r^3}(N/2 - N^2/16) \cdot C_{xx}^{\varepsilon}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 4\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 1\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 3\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 2\alpha \\ x & x \end{bmatrix} = \frac{e^2}{r^3}(N/2 - N^2/16) \cdot D_{xx}^{\varepsilon}.$$

Dasselbe gilt für die doppelte Differentiation nach y und z.

Ferner:

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 0\beta \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 0\beta \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 0\beta \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 0\beta \\ x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 0\beta \\ y & y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 0\beta \\ y & y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 0\beta \\ y & y \end{bmatrix}$$
$$= \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 0\beta \\ y & y \end{bmatrix} = -\frac{3 \cdot e^2 \cdot N}{2r^3} \cdot A_{xx}^{\beta}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon & 1\varepsilon \\ x & y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 2\varepsilon \\ x & y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon & 3\varepsilon \\ x & y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon & 4\varepsilon \\ x & y \end{bmatrix} = \frac{e^2 \cdot N^2}{16 \cdot r^3} \cdot A_{xy}^{\varepsilon}$$

$$\begin{bmatrix} 1\,\varepsilon\,1\,\alpha \\ x \quad y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\,\varepsilon\,2\,\alpha \\ x \quad y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\,\varepsilon\,3\,\alpha \\ x \quad y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\,\varepsilon\,4\,\alpha \\ x \quad y \end{bmatrix} = \frac{e^2}{r^3}(N/2 - N^2/16) \cdot A^{\alpha}_{xy}$$

$$\begin{bmatrix} 1\,\varepsilon\,3\,\varepsilon \\ x \quad y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\,\varepsilon\,1\,\varepsilon \\ x \quad y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\,\varepsilon\,4\,\varepsilon \\ x \quad y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\,\varepsilon\,2\,\varepsilon \\ x \quad y \end{bmatrix} = \frac{e^2 \cdot N^2}{16 \cdot r^3} \cdot C^{\varepsilon}_{xy}$$

$$\begin{bmatrix} 1\,\varepsilon\,3\,\alpha \\ x \quad y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\,\varepsilon\,1\,\alpha \\ x \quad y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\,\varepsilon\,4\,\alpha \\ x \quad y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\,\varepsilon\,2\,\alpha \\ x \quad y \end{bmatrix} = \frac{e^2}{r^3}(N/2 - N^2/16) \cdot C^{\alpha}_{xy}$$

$$A^{\varepsilon}_{xy} = - C^{\varepsilon}_{xy}.$$

3. Aufstellung der Bewegungsgleichung.

Das Potential lautet:

$$\Phi_2 = \tfrac{1}{4} \sum_{kk'} \sum_{xy} (\varphi_{kk'})_{xy} (u_{k_x} - u_{k'_x})(u_{k_y} - u_{k'_y})$$

dabei ist:

$$(u_{k_x} - u_{k'_x})(u_{k_y} - u_{k'_y}) = 2(u_{k_x} \cdot u_{k_y} - u_{k'_x} \cdot u_{k'_y}).$$

Es folgt nun eine Zerlegung derart, daß die Kräfte der Elektronenschwerpunkte aufeinander von denen der Anionen und der des Kations auf die Elektronenschwerpunkte getrennt werden. Die Anionen und das Kation in der Mitte mögen wieder unbeweglich sein, was der Forderung $u_{k'_{\alpha,\beta}} = 0$ entspricht.

$$\Phi_2 = \tfrac{1}{2} \sum_{k_\varepsilon k'_\varepsilon} \sum_{xy} (\varphi_{kk'})_{xy} (u_{k_x} \cdot u_{k_y} - u_{k_x} \cdot u_{k'_y})$$
$$+ \tfrac{1}{2} \sum_{k_\varepsilon k'_\alpha} \sum_{xy} (\varphi_{kk'})_{xy} \cdot u_{k_x} \cdot u_{k_y} + \tfrac{1}{2} \sum_{k_\varepsilon k'_\beta} \sum_{xy} (\varphi_{k0})_{xy} \cdot u_{k_x} \cdot u_{k_y}.$$

Die erste Summe enthält das Glied: $\begin{bmatrix} 1\,1 \\ x\,x \end{bmatrix}$, das wieder definiert wird:

$$\begin{bmatrix} 1\,\varepsilon\,1\,\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} = - \left(\begin{bmatrix} 1\,\varepsilon\,2\,\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\,\varepsilon\,3\,\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\,\varepsilon\,4\,\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} \right),$$

so daß die erste Teilsumme herausfällt.

Für die Ableitung des Potentials nach u_{k_x} ergibt sich:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial u_{k_x}} = - \sum_{k'_\varepsilon} \sum_{y} (\varphi_{kk'})_{xy} \cdot u_{k'_y} + \sum_{k'_\alpha} \sum_{y} (\varphi_{kk'})_{xy} \cdot u_{k_y}$$
$$+ \sum_{k'_\beta} \sum_{y} (\varphi_{k0})_{xy} \cdot u_{k_y}.$$

Die Elektronenschwerpunkte seien genau wie früher quasielastisch an ihre Ruhelage gebunden, jedoch hier isotrop. Dann folgt für die Kraft:

XVIII.	$\mathfrak{U}_{1x}$	$\mathfrak{U}_{1y}$	$\mathfrak{U}_{1z}$	$\mathfrak{U}_{2x}$	$\mathfrak{U}_{2y}$	$\mathfrak{U}_{2z}$
1	$W+A^{\varepsilon}_{x\bar{x}}(a\cdot F^{\alpha}_{xx}+b\cdot A^{\beta}_{xx})$	$-C^{\varepsilon}_{x\bar{y}}C^{\alpha}_{x\bar{y}}A^{\beta}_{xy}$	0	B^{ε}_{xx}	0	0
2	$-C^{\varepsilon}_{xy}C^{\alpha}_{x\bar{y}}A^{\beta}_{xy}$	$W+A^{\varepsilon}_{y\bar{y}}(a\cdot F^{\alpha}_{yy}+b\cdot A^{\beta}_{yy})$	0	0	B^{ε}_{yy}	0
3	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{z\bar{z}}(a\cdot F^{\alpha}_{zz}+b\cdot A^{\beta}_{zz})$	0	0	B^{ε}_{zz}
4	B^{ε}_{xx}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{x\bar{x}}(a\cdot F^{\alpha}_{xx}+b\cdot A^{\beta}_{xx})$	$C^{\varepsilon}_{xy}+C^{\alpha}_{xy}+A^{\beta}_{xy}$	0
5	0	B^{ε}_{yy}	0	$C^{\varepsilon}_{xy}+C^{\alpha}_{xy}+A^{\beta}_{xy}$	$W+A^{\varepsilon}_{y\bar{y}}(a\cdot F^{\alpha}_{yy}+b\cdot A^{\beta}_{yy})$	0
6	0	0	B^{ε}_{zz}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{z\bar{z}}(a\cdot F^{\alpha}_{zz}+b\cdot A$
7	C^{ε}_{xx}	C^{ε}_{xy}	0	D^{ε}_{xx}	0	0
8	C^{ε}_{xy}	C^{ε}_{yy}	0	0	D^{ε}_{yy}	0
9	0	0	C^{ε}_{zz}	0	0	D^{ε}_{zz}
10	D^{ε}_{xx}	0	0	C^{ε}_{xx}	$-C^{\varepsilon}_{xy}$	0
11	0	D^{ε}_{yy}	0	$-C^{\varepsilon}_{xy}$	C^{ε}_{yy}	0
12	0	0	D^{ε}_{zz}	0	0	C^{ε}_{zz}

XIX.	$\mathfrak{U}_{1x}+\mathfrak{U}_{3x}$	$\mathfrak{U}_{2x}+\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}+\mathfrak{U}_{3y}$	$\mathfrak{U}_{2y}+\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}+\mathfrak{U}_{3z}$	$\mathfrak{U}_{2z}+\mathfrak{U}_{4z}$
1+7	$\bar{A}_{xx}+C^{\varepsilon}_{xx}$	$B^{\varepsilon}_{xx}+D^{\varepsilon}_{xx}$	$-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	0	0	0
4+10	$B^{\varepsilon}_{xx}+D^{\varepsilon}_{xx}$	$\bar{A}_{xx}+C^{\varepsilon}_{xx}$	0	$C^{\alpha}_{xy}+A^{\beta}_{xy}$	0	0
2+8	$-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	0	$\bar{A}_{yy}+C^{\varepsilon}_{yy}$	$B^{\varepsilon}_{yy}+D^{\varepsilon}_{yy}$	0	0
5+11	0	$C^{\alpha}_{xy}+A^{\beta}_{xy}$	$B^{\varepsilon}_{yy}+D^{\varepsilon}_{yy}$	$\bar{A}_{yy}+C^{\varepsilon}_{yy}$	0	0
3+9	0	0	0	0	$\bar{A}_{zz}+C^{\varepsilon}_{zz}$	$B^{\varepsilon}_{zz}+D^{\varepsilon}_{zz}$
6+12	0	0	0	0	$B^{\varepsilon}_{zz}+D^{\varepsilon}_{zz}$	$A_{zz}+C^{\varepsilon}_{zz}$
1−7	0	0	0	0	0	0
4−10	0	0	0	0	0	0
2−8	0	0	0	0	0	0
5−11	0	0	0	0	0	0
3−9	0	0	0	0	0	0
6−12	0	0	0	0	0	0

$\mathfrak{U}_{3x}$	$\mathfrak{U}_{3y}$	$\mathfrak{U}_{3z}$	$\mathfrak{U}_{1x}$	$\mathfrak{U}_{1y}$	$\mathfrak{U}_{1z}$
C^{ε}_{xx}	C^{ε}_{xy}	0	D^{ε}_{xx}	0	0
C_{yx}	C^{ε}_{yy}	0	0	D^{ε}_{yy}	0
0	0	C^{ε}_{zz}	0	0	D^{ε}_{zz}
D^{ε}_{xx}	0	0	C^{ε}_{xx}	$-C^{\varepsilon}_{xy}$	0
0	D^{ε}_{yy}	0	$-C^{\varepsilon}_{xy}$	C^{ε}_{yy}	0
0	0	D^{ε}_{zz}	0	0	C^{ε}_{zz}
$W+A^{\varepsilon}_{xx}(a\cdot F^{\alpha}_{xx}+b\cdot A^{\beta}_{xx})$	$-C^{\varepsilon}_{xy}C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	0	B^{ε}_{xx}	0	0
$-C^{\varepsilon}_{xy}C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	$W+A^{\varepsilon}_{yy}(a\cdot F^{\alpha}_{yy}+b\cdot A^{\beta}_{yy})$	0	0	B^{ε}_{yy}	0
0	0	$W+A^{\varepsilon}_{zz}(a\cdot F^{\alpha}_{zz}+b\cdot A^{\beta}_{zz})$	0	0	B^{ε}_{zz}
B_{xx}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{xx}(a\cdot F^{\alpha}_{xx}+b\cdot A^{\beta}_{xx})$	$C^{\varepsilon}_{xy}+C^{\alpha}_{xy}+A^{\beta}_{xy}$	0
0	B^{ε}_{yy}	0	$C^{\varepsilon}_{xy}+C^{\alpha}_{xy}+A^{\beta}_{xy}$	$W+A^{\varepsilon}_{yy}(a\cdot F^{\alpha}_{yy}+b\cdot A^{\beta}_{yy})$	0
0	0	B^{ε}_{zz}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{zz}(a\cdot F^{\alpha}_{zz}+b\cdot A^{\beta}_{zz})$

$\mathfrak{U}_{1x}-\mathfrak{U}_{3x}$	$\mathfrak{U}_{2x}-\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}-\mathfrak{U}_{3y}$	$\mathfrak{U}_{2y}-\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}-\mathfrak{U}_{3z}$	$\mathfrak{U}_{2z}-\mathfrak{U}_{4z}$
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
$\bar{A}_{xx}-C^{\varepsilon}_{xx}$	$B^{\varepsilon}_{xx}-D^{\varepsilon}_{xx}$	$-2\,C^{\varepsilon}_{xy}-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	0	0	0
$B^{\varepsilon}_{xx}-D^{\varepsilon}_{xx}$	$\bar{A}_{xx}-C^{\varepsilon}_{xx}$	0	$2\,C^{\varepsilon}_{xy}+C^{\alpha}_{xy}+A^{\beta}_{xy}$	0	0
$-2\,C^{\varepsilon}_{xy}-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	0	$\bar{A}_{yy}-C^{\varepsilon}_{yy}$	$B^{\varepsilon}_{yy}-D^{\varepsilon}_{yy}$	0	0
0	$2\,C^{\varepsilon}_{xy}+C^{\alpha}_{xy}+A^{\beta}_{xy}$	$B^{\varepsilon}_{yy}-D^{\varepsilon}_{yy}$	$\bar{A}_{yy}+C^{\varepsilon}_{yy}$	0	0
0	0	0	0	$\bar{A}_{zz}-C^{\varepsilon}_{zz}$	$B^{\varepsilon}_{zz}-D^{\varepsilon}_{zz}$
0	0	0	0	$B^{\varepsilon}_{zz}-D^{\varepsilon}_{zz}$	$\bar{A}_{zz}-C^{\varepsilon}_{zz}$

$$\Re_{k_x} = \frac{\partial \Phi}{\partial u_{k_x}} \qquad \frac{N}{4} \cdot m \cdot \omega_0^2 u_{k_x}$$

$$\Re_{k_x} = -\frac{N}{4} \cdot m \cdot \omega_0^2 \cdot u_{k_x} + \sum_{k'_\varepsilon} \sum_{y} (\varphi_{k k'})_{xy} \cdot u_{k'_y}$$

$$- \sum_{k'_\alpha} \sum_{y} (\varphi_{k k'})_{xy} \cdot u_{k_y} - \sum_{k'_\beta} \sum_{y} (\varphi_{k 0})_{xy} \; u_{k_y}.$$

Führt man wiederum den Ansatz einer ebenen Welle ein:

$$u_k = \mathfrak{U}_k \cdot e^{i \quad t + i (\mathfrak{s} \mathfrak{r})}$$

$$\ddot{u}_k = -\omega^2 \cdot u_{k_x}$$

und berücksichtigt nur die von τ unabhängigen Glieder, so folgt für die Bewegungsgleichung:

$$\frac{N}{4} m (\omega_J^2 - \omega_0^2) \cdot u_{k_x} + \sum_{k'_\varepsilon} \sum_{y} (\varphi_{k k'})_{xy} \cdot u_{k'_y}$$

$$- \sum_{k'_\alpha} \sum_{y} (\varphi_{k k'})_{xy} \cdot u_{k_y} - \sum_{y} (\varphi_{k 0})_{xy} \cdot u_{k_y} = 0.$$

Durch Division mit $e^{i \cdot \omega t + i \tau (\mathfrak{s} \mathfrak{r})}$:

$$\frac{N}{4} \cdot m (\omega_J^2 - \omega_0^2) \cdot \mathfrak{U}_{k_x} + \sum_{k'_\varepsilon} \sum_{y} (\varphi_{k k'})_{xy} \cdot \mathfrak{U}_{k'_y}$$

(24)

$$- \sum_{k'_\alpha} \sum_{y} (\varphi_{k k'})_{xy} \cdot \mathfrak{U}_{k_y} - \sum_{y} (\varphi_{k 0})_{xy} \cdot \mathfrak{U}_{k_y} = 0.$$

Teilt man die Gleichung noch durch $\frac{e^2 \frac{N^2}{16}}{r^3}$, so erhält man aus ihr das Koeffizientenschema (XVIII), wenn man setzt:

$$\omega_J^2 \cdot \frac{m \cdot r^3}{\frac{N}{4} \cdot e^2} = \Omega_J \qquad \omega_0^2 \cdot \frac{m \cdot r^3}{\frac{N}{4} \cdot e^2} = \Omega_0$$

$$W = \Omega_J - \Omega_0.$$

Die α-Potentiale tragen den Ladungsfaktor $a = -\frac{1}{2}$, die β-Potentiale $b = -\frac{3}{2}$. Weiter ergibt sich (XIX) bei der Benutzung folgender Abkürzungen:

$$F^\alpha = A^\alpha_{xx} + B^\alpha_{xx} + C^\alpha_{xx} + D^\alpha_{xx}$$

$$\bar{A} = W + A^\varepsilon_{xx} - (a F^\alpha_{xx} + b A^\beta_{xx}).$$

Man sieht, daß für die Doppelbrechung nur die ersten sechs Gleichungen in Frage kommen. Denn setzt man einen aus den übrigen berechneten Wert für W in die Determinante ein, so muß sein:

$$\mathfrak{U}_{1x} + \mathfrak{U}_{3x} = 0$$
$$\mathfrak{U}_{2x} + \mathfrak{U}_{4x} = 0$$

also auch $$\mathfrak{U}_{1x} + \mathfrak{U}_{2x} + \mathfrak{U}_{3x} + \mathfrak{U}_{4x} = 0,$$

ebenso $$\mathfrak{U}_{1y} + \mathfrak{U}_{2y} + \mathfrak{U}_{3y} + \mathfrak{U}_{4y} = 0$$
$$\mathfrak{U}_{1z} + \mathfrak{U}_{2z} + \mathfrak{U}_{3z} + \mathfrak{U}_{4z} = 0.$$

Die diesem Werte von W entsprechende Eigenschwingung besäße also kein elektrisches Moment. In (XX) sind die weiter zu verwendeten Gleichungen noch einmal zusammengefaßt. Die letzte Gleichung ist ohne physikalische Bedeutung. Es bleiben somit als Bestimmungsgleichungen für W eine einzelne und zwei Paare von Gleichungen übrig, die jedoch beide dieselbe Determinante liefern.

XX.

	$\mathfrak{U}_{1x}\mathfrak{U}_{2x}\mathfrak{U}_{3x}\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}\mathfrak{U}_{2y}\mathfrak{U}_{3y}\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}\mathfrak{U}_{2z}\mathfrak{U}_{3z}\mathfrak{U}_{4z}$	$\mathfrak{U}_{1x}\mathfrak{U}_{3x}\mathfrak{U}_{2x}\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}\mathfrak{U}_{3y}\mathfrak{U}_{2y}\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}\mathfrak{U}_{3z}\mathfrak{U}_{2z}\mathfrak{U}_{4z}$
1+7+4+10	$\bar{A}_{xx}+B^{\varepsilon}_{xx}+C^{\varepsilon}_{xx}+D^{\varepsilon}_{xx}$	0	0	0	$-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	0
2+8−5−11	$-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	0	0	0	$\bar{A}_{yy}+C^{\varepsilon}_{yy}-B^{\varepsilon}_{yy}-D^{\varepsilon}_{yy}$	0
1+7−4−10	0	$-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	0	$A_{xx}+C^{\varepsilon}_{xx}-B^{\varepsilon}_{xx}-D^{\varepsilon}_{xx}$	0	0
2+8+5+10	0	$\bar{A}_{yy}+B^{\varepsilon}_{yy}+C^{\varepsilon}_{yy}+D^{\varepsilon}_{yy}$	0	$-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	0	0
3+9+6+12	0	0	$\bar{A}_{zz}+B^{\varepsilon}_{zz}+C^{\varepsilon}_{zz}+D^{\varepsilon}_{zz}$	0	0	0
3+9−6−12	0	0	0	0	0	$\bar{A}_{zz}+C^{\varepsilon}_{zz}-B^{\varepsilon}_{zz}-D^{\varepsilon}_{zz}$

4. Numerische Berechnung der Eigenschwingungen.

Die Potentiale haben folgende Werte:

Tabelle XXI.

$$A^{\beta}_{xx} = +1{,}4142$$
$$A^{\varepsilon}_{xx} = -(B^{\varepsilon}_{xx} + C^{\varepsilon}_{xx} + D^{\varepsilon}_{xx})$$
$$B^{\varepsilon}_{xx} = -1$$
$$C^{\varepsilon}_{xx} = +0{,}1768$$
$$D^{\varepsilon}_{xx} = +2$$
$$A^{\beta}_{yy} = +1{,}4142$$
$$A^{\varepsilon}_{yy} = -(B^{\varepsilon}_{yy} + C^{\varepsilon}_{yy} + D^{\varepsilon}_{yy})$$
$$B^{\varepsilon}_{yy} = +2$$
$$C^{\varepsilon}_{yy} = +0{,}1768$$
$$D^{\varepsilon}_{yy} = -1$$
$$A^{\beta}_{zz} = -2{,}8284$$
$$A^{\varepsilon}_{zz} = -(B^{\varepsilon}_{zz} + C^{\varepsilon}_{zz} + D^{\varepsilon}_{zz})$$
$$B^{\varepsilon}_{zz} = -1$$

$$C^{\varepsilon}_{zz} = -0{,}3536$$
$$D^{\varepsilon}_{zz} = -1$$
$$A^{\beta}_{xy} = -4{,}2426$$
$$A^{\varepsilon}_{xy} = -C^{\varepsilon}_{xy}$$
$$B^{\varepsilon}_{xy} = 0$$
$$C^{\varepsilon}_{xy} = -0{,}5303$$
$$D^{\varepsilon}_{xy} = 0.$$

Für W gelten die beiden Gleichungen:

$$\begin{vmatrix} \bar{A}_{xx} + B^{\varepsilon}_{xx} + C^{\varepsilon}_{xx} + D^{\varepsilon}_{xx} & -C^{\alpha}_{xy} - A^{\beta}_{xy} \\ -C^{\alpha}_{xy} - A^{\beta}_{xy} & \bar{A}_{yy} + C^{\varepsilon}_{yy} - B^{\varepsilon}_{yy} - D^{\varepsilon}_{yy} \end{vmatrix} = 0$$

$$A_{zz} + B^{\varepsilon}_{zz} + C_{zz} + D^{\varepsilon}_{zz} = 0.$$

Durch Einsetzen der Potentialwerte ergibt sich:

$$\begin{vmatrix} W + 2{,}7097 & -6{,}6291 \\ -6{,}6291 & W + 0{,}7097 \end{vmatrix} = 0$$

$$W^2_{xy} + 3{,}4194 \cdot W_{xy} - 42{,}0219 = 0$$

$$(25) \quad \begin{cases} W_{xy_1} = +4{,}9948 \\ W_{xy_2} = -8{,}4142 \\ W_z = +5{,}4194. \end{cases}$$

W_{xy_2} liefert für die Differenz der Eigenschwingungen einen völlig aus der Größenordnung herausfallenden Wert. Benutzt man dagegen W_{xy_1}, so erhält man:

$$W_z - W_{xy} = \Omega_{J_z} - \Omega_{J_{xy}} = \frac{m \cdot r^3}{\frac{N}{4} \cdot e^2} \left(\omega^2_{J_z} - \omega^2_{J_{xy}}\right)$$

$$\omega^2_{J_z} - \omega^2_{J_{xy}} = 5{,}38 \cdot 10^{31}.$$

Ergebnis.

Die Differenz derjenigen Eigenschwingungen des SO_4-Ions, die die Bedingung dafür bilden, daß das Gittermodell A_1 den optischen Eigenschaften genügt, beträgt:

$$\left.\begin{aligned} \omega^2_{J_z} - \omega^2_{J_x} &= 3{,}0 \cdot 10^{31} \\ \omega^2_{J_z} - \omega^2_{J_y} &= 5{,}9 \cdot 10^{31} \end{aligned}\right\} \text{ mittlere Differenz: } 4{,}5 \cdot 10^{31}.$$

Die Differenz der Eigenfrequenzen des gesondert berechneten Ionenmodelles hat den Wert:

$$\omega^2_{J_z} - \omega^2_{J_{xy}} = 5{,}4 \cdot 10^{31}.$$

Beide Werte liegen zwar in derselben Größenordnung. Jedoch erscheint die Differenz, die immerhin 20% beträgt, zu hoch[1]). Es muß daraus also geschlossen werden, daß die Gitteranordnung A_1 optisch nicht zulässig ist.

Zusammenfassung.

Nach der Durchführung der vorausgegangenen Rechnung, durch welche das Modell A_1 optisch als nicht hinreichend erkannt wurde, wurde nunmehr versucht, es auch durch die Auffindung geeigneter Röntgenreflexionen abzulehnen. Es haben sich in der Tat Intensitätsverhältnisse antreffen lassen, deren quantitative Deutung durch A_1 nicht gut möglich scheint. Wenn auch — wie bereits erwähnt — die theoretischen Grundlagen einer solchen Rechnung durchaus noch unsicher sind, so ist doch hier die Abweichung so stark, daß man A_1 auch röntgenographisch ablehnen kann.

Man wird also auf alle Fälle auf eine der Anordnungen D geführt. Diese besitzen, wie auf Seite 16 angegeben, sehr viele Freiheitsgrade, so daß eine weitergehende rechnerische Verfolgung der Atomanordnung weder optisch noch röntgenographisch möglich ist. Es lassen sich lediglich die gegenseitigen Lagen der Ionen im Gitter qualitativ abschätzen. Aber schon die Tatsache allein, daß eine D-Anordnung zur Wiedergabe der empirischen Daten notwendig ist, beansprucht insofern Interesse, als das $BaSO_4$-Gitter und damit auch die Gitter der anderen in V_h^{16} kristallisierenden Substanzen wesentlich von den bisher bekannten Ionengittertypen abweichen.

Alle bekannten einfachen Ionengitter (z. B. $NaCl$, CaF_2, CaO) sind dadurch ausgezeichnet, daß die Ionen im Kristall Punktlagen ohne Freiheitsgrad einnehmen und daß weder geometrisch auf Grund des Reis-Weissenbergschen[2]) Zusammengehörigkeitskriteriums noch auf Grund ihrer gegenseitigen Entfernung im Gitter eine besondere Zusammengehörigkeit bestimmter Ionen zueinander erkennbar ist. Bei Komplexionengittern (z. B. K_2PtCl_6, $CaCO_3$) wurde bisher stets gefunden, daß zwar die Ionengruppen ($PtCl_6$, CO_3) eine besondere Zusammengehörigkeit bekunden, daß aber die Schwerpunkte der Komplexionen ebenfalls Lagen ohne Freiheitsgrad einnehmen und daher wiederum ein Gitter bilden, in welchem ein herausgegriffenes Ion sich keineswegs in einer bevorzugten Lage zu einem andern Ion bzw. Komplexion befindet.

---

1) Vgl. die Übereinstimmung bei W. L. Bragg; Proc. of the Roy. Soc. **105,** 370 (1924) und C. Hermann l. c.

2) A. Reis, Zeitschr. f. Phys. **1,** 204 (1920). — K. Weissenberg, Berl. Hab.-Schrift (1925).

Bei dem vorliegenden Gittertyp — also bei jeder der möglichen D-Anordnungen — ist dies anders. Hier befinden sich nämlich die Ba-Ionen und die Schwerpunkte der SO_4-Ionen in den Spiegelebenen $(0\ 1\ 0)^{\frac{1}{4}}$ und $(0\ 1\ 0)^{\frac{3}{4}}$, sind also noch mit zwei Freiheitsgraden versehen. Hieraus allein ist schon die Möglichkeit gegeben, daß eine betrachtete SO_4-Gruppe besonders nahe an einem ganz bestimmten Ba-Ion liegt. Durch die Gittersymmetrie ist hier, im Gegensatz zu anderen Gittern, wie z. B. beim $NaCl$, nicht gefordert, daß es mehrere gleichwertig gelegene Ba-Ionen geben muß. Im Gegenteil, wenn es mehrere gäbe, dann würde eine höhere Symmetrie der Atomlagen vorhanden sein, und man könnte nicht einsehen, warum dann das diesen Atomlagen entsprechende Modell A_1 röntgenographisch und optisch versagt.

Die Tatsache, daß die Anordnung A_1 sicher auszuschließen ist, spricht also dafür, daß sich ein herausgegriffenes Ba-Ion zu einer bestimmten SO_4-Gruppe in bevorzugter Lage befindet[1]). Es hat sich also im Gitter der untersuchten Substanzen die chemische Zusammgehörigkeit gewisser Atomgruppen zueinander trotz der beim Bau von Ionengittern stets auftretenden Koordinationsbestrebungen erhalten.

Die Arbeit ist ausgeführt im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie und im Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem. Herrn Geheimrat Professor Dr. F. Haber bin ich für seine wohlwollende fördernde Anteilnahme zu großem Danke verpflichtet.

Herrn Dr. H. Mark spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine liebenswürdige Beratung sowie für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen meinen verbindlichsten Dank aus.

Desgleichen bin ich Herrn Dr. C. Hermann für seine wertvollen Ratschläge vielen Dank schuldig.

1) Im Sinne der Weissenbergschen geometrischen Zusammengehörigkeitstheorie heißt dies, daß die »größte Mikroinsel« durch die Gruppe $BaSO_4$ gebildet wird.

Lebenslauf

Ich, Walter Friedrich Franz Basche, wurde am 21. Oktober 1897 als Sohn des Ingenieurs Maximilian Basche zu Berlin-Charlottenburg geboren. Meine Schulbildung erhielt ich auf dem Kgl. Luisen-Gymnasium zu Berlin und der Real-Abteilung des Joachim-Friedrich-Gymnasiums zu Berlin-Wilmersdorf. Nach bestandenem Abiturium trat ich im März 1916 in den Heeresdienst ein. Seit dem Frühjahr 1919 studierte ich an der Universität zu Berlin Physik, Chemie und Mathematik.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.